

Vergleich der Eigenschaften von PS/DVB-basierten Copolymeren unterschiedlicher Morphologie im Hinblick auf ihre Einsatzfähigkeit als stationäre Phasen in der Ionenaustauschchromatographie

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Katrin Ursula Ada Gröticke

geb. Schabram

geboren am 01.07.1980 in Kassel

Marburg/Lahn 2012

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer: 1180) als
Dissertation angenommen am

Erstgutachter und Betreuer:	Prof. Dr. A. Seubert
Zweitgutachter:	Prof. Dr. U. Tallarek

Tag der mündlichen Prüfung: 17.01.2013

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2007 bis Oktober 2012 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Andreas Seubert angefertigt.

Ein herzliches „**Dankeschön!**“ an:

- Prof. Dr. Andreas Seubert, der es mir ermöglicht hat, diese Arbeit durchzuführen und mir dafür die erforderlichen Mittel bereitstellte sowie mich auch mit fachlichem Rat unterstützte.
- Prof. Dr. Ulrich Tallarek, der bereit war, das Koreferat zu übernehmen.
- die Firma Metrohm AG in Herisau (Schweiz), die meine Arbeit mit Materialien und auch finanziell unterstützte.
- Dr. Sandra van der Kruijs, die mich zunächst in die Polymersynthese einführte, und mir später mit vielen guten Ratschlägen zur Seite stand. Außerdem möchte ich mich bei ihr für das Überlassen von Polymer- und Saatlatexchargen bedanken.
- Dr. Mirjam Mock-Hoerler, die mir ebenfalls beratend zur Seite stand, und sich außerdem bereit erklärte, einige Polymerchargen unter optimierten Bedingungen zu packen und Referenzmessungen durchzuführen. Auch bei ihr möchte ich mich noch für das Überlassen von Referenzmaterialien bedanken.
- Wilma Kressig, die bereit war, ihre Erfahrungen bei der Synthese von Polymerchargen mit kleineren Partikeldurchmessern an mich weiter zu geben.
- alle Mitglieder der Arbeitsgruppe, die sowohl im arbeitsbezogenen als auch im privaten Bereich stets ein offenes Ohr und gute Ratschläge parat hatten und so für ein sehr angenehmes Arbeitsumfeld gesorgt haben! Besonders bedanke ich mich bei Rüdiger Penzel für einige Stunden vorm grünen REM-Bildschirm und für seine Hilfe bei gerätetechnischen Problemen aller Art. Jürgen Knöll und Karsten Müller danke ich vielmals für ihre Unterstützung im Umgang mit meinem launischen Computer. Und meinem Laborkollegen Lukas Sonnenschein danke ich für ein sehr angenehmes Arbeitsklima im „Keller“ mit vielen anregenden Diskussionen und guter Musik.
- die Mitarbeiter der Feinmechanikerwerkstatt, die für mich immer wieder (und oft unter Zeitdruck) Dinge repariert oder kreiert haben.
- die Mitarbeiter der verschiedenen Serviceabteilungen (Elementaranalyse, Massenspektrometrie, EM&Mlab, NMR) der Universität Marburg, die Messungen für mich durchgeführt haben. Mein besonderer Dank gilt Herrn Michael Hellwig, der mich geduldig in die Bedienung des Rasterelektronenmikroskopes eingewiesen hat.
- Anne Rieß, Anika Schabram, Johanna Windhaus, Steffen Gröticke und Kristian Lungfiel, die bereit waren, sich geduldig meine Schriftstücke durchzulesen und auf Unklarheiten und Fehler hin zu überprüfen.
- meine Vertiefungsstudenten Heinke Thurn, Marcel Drüschler, Christian Hempel und Dominic Urban, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben.
- diejenigen, die mir immer den Rücken gestärkt haben, auch wenn sie nicht nur mit mir, sondern auch unter mir leiden mussten: Mama, Papa, Steffen, Oma Marga, Anika, Julia, Tante Ada, Anne, Carola und Susanne. DANKE! DANKE! DANKE!

Kurzzusammenfassung

Katrin Gröticke

Vergleich der Eigenschaften von PS/DVB-basierten Copolymeren unterschiedlicher Morphologie im Hinblick auf ihre Einsatzfähigkeit als stationäre Phasen in der Ionenaustauschchromatographie

Stichworte: Partikeldurchmesser, PS/DVB, stationäre Phase, Saatlatex, *Ugelstad*-Verfahren, *Goodwin*-Verfahren, Ionenaustauschchromatographie, Monolithen

Ein breites Feld an analytischen Fragestellungen erfordert in der Flüssigchromatographie immer effizientere Trennsäulen und immer schnellere Trennungen. Die Effizienz von chromatographischen Trennsäulen ist dabei neben der Packungsgüte und der Funktionalisierung insbesondere von den Eigenschaften des verwendeten Trägermaterials abhängig. Zwei aktuelle Trends zur Verbesserung der Trennleistung sind daher die Verminderung der Partikeldurchmesser von sphärischen Phasen und die Entwicklung von monolithischen Phasen.

Beide Ansätze sind in der Ionenaustauschchromatographie (IC) noch nicht stark verbreitet. Daher ist der Schwerpunkt dieser Arbeit die systematische Untersuchung, inwiefern sich die Variation der Partikeldurchmesser von makroporösen, stark quervernetzten, sphärischen Polystyrol/Divinylbenzol(PS/DVB)-Phasen auf die Trennleistung in der IC auswirkt.

Die Polymerpartikel werden durch ein Zweischnitt-Quellverfahren aus Polystyrol-Saatlatices, welche nach dem *Goodwin*-Verfahren hergestellt werden, erzeugt. Die Synthese dieser Saatlatices wird gezielt variiert, so dass Chargen mit verschiedenen Partikeldurchmessern im Bereich von 0,5 μm bis 1,3 μm hergestellt und charakterisiert werden können. Diese Chargen werden genutzt, um nach dem *Ugelstad*-Verfahren durch Quellen und anschließendes Quervernetzen die sphärischen PS/DVB-Chargen herzustellen. Zur Steuerung der resultierenden Partikeldurchmesser dieser Polymerchargen werden drei unterschiedliche Strategien angewendet, bei denen die Syntheseparameter systematisch variiert werden. Dadurch gelingt es, PS/DVB-Chargen mit Partikeldurchmessern im Bereich von 1,7 μm bis 5,5 μm zu erzeugen.

Die hergestellten Chargen werden systematisch auf ihre Eigenschaften sowie ihre Tauglichkeit zum Einsatz als stationäre Phasen hin untersucht. Von besonderem Interesse sind dabei der Einfluss der gewählten Synthesebedingungen auf die Porosität der Materialien sowie das Verhalten als stationäre Phase. Die partikulären Phasen werden dafür sowohl unter *Reversed-Phase*- (RP) als auch unter IC-Bedingungen eingesetzt. Beim Vergleichen der erhaltenen Ergebnisse wird ersichtlich, dass sich auf Trennsäulen mit ähnlicher Packungsgüte Bodenhöhe und Partikeldurchmesser proportional zueinander verhalten.

Weiterhin wurden monolithische Phasen aus Styrol und Divinylbenzol hergestellt und untersucht. Hier wurden verschiedene Synthesestrategien angewendet und deren Produkte miteinander verglichen. Für die Anwendung in der IC entsteht dabei das größte Problem bei der festen Anbindung des Monolithen an den Säulenkörper aus Polyetheretherketon (PEEK).

Abstract

Katrin Gröticke

Comparison of the characteristics of PS/DVB-based copolymers with differing morphology in view of their availability as stationary phases in ion exchange chromatography

Keywords: particle diameter, PS/DVB, seed lattice, Ugelstad-synthesis, Goodwin-procedure, Ion exchange chromatography, monolith

A broad field of analytical issues demands increasingly efficient separation columns and faster separations in liquid chromatography. Efficiency of chromatographic separation columns not only depends on the quality of the column packing and on the functionalisation but also especially on the properties of the used substrate.

Two current trends to improve the separation efficiency are the reduction of the particle diameter of spherical phases and the development of monolithic phases.

Both of these approaches are not pervasive in ion exchange chromatography (IC) yet. Therefore the emphasis of this work is a systematic investigation concerning the influence of variation in the particle diameters of macroporous, heavily crosslinked, spherical polystyrene/divinylbenzene(PS/DVB)-phases on the separation efficiency in IC.

The polymeric particles are generated by a two-step swelling procedure using polystyrene seed latices, which are prepared via the Goodwin procedure. The synthesis of those seed latices is varied in a specific manner to gain and characterise batches with different particle diameters in the range of 0.5 μm to 1.3 μm . These batches are used for the production of spherical PS/DVB batches by swelling and crosslinking in a process referring to Ugelstad. The control of the resulting particle diameters is gained by using three different strategies whereby the synthesis parameters are varied in a systematical way. Thus it becomes possible to generate PS/DVB-batches in the range of 1.7 μm to 5.5 μm .

The produced batches are investigated systematically concerning their properties and their capability to being used as stationary phases. A closer look is taken to the influence of the chosen synthesis parameters on the porosity of the materials and also on their behaviour as stationary phases. The particular phases are deployed under reversed phase conditions as well as under IC conditions. When comparing the results it is evident that on separation columns with similar packing quality plate height and particle diameter behave proportional.

Monolithic phases based on styrene and divinylbenzene are prepared and investigated. Different synthesis strategies are used and the resulting products are compared. For the use in IC develops the covalent attachment of the monolith to the column wall made of polyetheretherketone (PEEK) the biggest problem.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	V
Einheiten- und Symbolverzeichnis.....	VI
1. Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2. Grundlagen der Chromatographie.....	8
2.1. Begriffe und Definitionen der Chromatographie.....	8
2.2. Chromatographische Kenngrößen.....	10
2.2.1. Verwendung abweichender Formeln in Abschnitt 7.....	15
2.3. Theorien zum chromatographischen Vorgang.....	17
2.3.1. Modell der theoretischen Böden.....	17
2.3.2. Kinetische Theorie.....	18
2.4. Hochleistungsflüssigkeitschromatographie.....	22
2.4.1. <i>Reversed-Phase</i> -HPLC.....	23
2.4.2. Ionenchromatographie.....	24
2.4.3. Ionenaustauschchromatographie.....	25
2.4.4. Größenausschlusschromatographie.....	31
2.4.5. Suppressierte Leitfähigkeitsdetektion.....	33
2.4.6. UV-Detektion.....	34
2.5. Apparativer Aufbau der verwendeten flüssigchromatographischen Verfahren..	35
2.5.1. Aufbau der Apparatur für die RP-HPLC.....	35
2.5.2. Aufbau der Apparatur für die IC.....	36
2.5.3. Aufbau der Apparatur für die (inverse) SEC.....	37
3. Eigenschaften stationärer Phasen.....	39
3.1. Ausführungsform.....	40
3.1.1. Sphärische Ausführungsform.....	40
3.1.2. Monolithische Ausführungsform.....	47
3.1.3. Weitere Ausführungsformen stationärer Phasen.....	55
3.2. Basismaterial.....	56
3.2.1. Anorganische Basismaterialien.....	56
3.2.2. Organische Basismaterialien.....	57
3.2.3. Gemischte Phasen.....	59
3.3. Porosität.....	59
3.4. Funktionalisierung.....	62
3.4.1. Herstellung pfpfopolymerisierter Anionenaustauscher.....	64
4. Synthese und Charakterisierung stationärer Phasen auf Basis von PS/DVB....	70
4.1. Radikalische Polymerisation.....	70
4.2. Synthese sphärischer Partikel.....	73
4.2.1. Suspensionspolymerisation.....	74
4.2.2. Emulsionspolymerisation.....	75
4.2.3. Herstellung sphärischer stationärer Phasen auf Basis von PS/DVB nach dem <i>Ugelstad</i> -Verfahren.....	77
4.2.4. Strategien zur Variation der Partikeldurchmesser.....	83
4.2.5. Saatlathexherstellung nach <i>J. Goodwin</i> und Strategien zur Variation der Teilchendurchmesser.....	84

4.3. Synthese monolithischer Phasen auf Basis von PS/DVB.....	87
4.4. Charakterisierung der stationären Phasen und Saatlatices.....	90
4.4.1. Rasterelektronenmikroskop.....	90
4.4.2. Inverse Größenausschlusschromatographie zur Untersuchung der Porosität.....	92
4.4.3. Untersuchung der chromatographischen Kenngrößen.....	98
5. Synthese und Charakterisierung der Saatlatices.....	100
5.1. Variation der experimentellen Parameter.....	100
5.2. Charakterisierung.....	102
5.2.1. Beurteilung während der Synthese.....	102
5.2.2. Trockenmasse der Saatlatices.....	105
5.2.3. Quellfähigkeit der Saatlatices mit organischer Phase.....	106
5.2.4. Rasterelektronenmikroskop.....	107
5.2.5. Untersuchung der Saatlatices mittels SEC.....	113
5.3. Zusammenfassung der Ergebnisse.....	117
6. Synthese und Charakterisierung von PS/DVB-Partikeln.....	118
6.1. Verwendete Saatlatices.....	119
6.2. Größenvariation durch die eingesetzte Menge an organischer Phase im <i>Ugelstad</i> -Verfahren.....	120
6.3. Größenvariation durch die eingesetzte Menge an Saatlatex im <i>Ugelstad</i> -Verfahren.....	133
6.4. Größenvariation durch die Verwendung von Saatlatices mit verschiedenen Partikeldurchmessern im <i>Ugelstad</i> -Verfahren.....	146
6.5. Aufarbeitung der Rohmaterialien.....	151
6.5.1. Porenextraktion der hergestellten PS/DVB-Chargen.....	151
6.5.2. Sieben der PS/DVB-Chargen.....	152
6.5.3. Sedimentation.....	155
6.6. Charakterisierung der hergestellten Phasen.....	156
6.6.1. Beurteilung während der Synthese.....	156
6.6.2. Rasterelektronenmikroskop.....	166
6.7. Untersuchung der PS/DVB-Chargen mittels inverser SEC.....	170
6.7.1. Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.....	171
6.7.2. Einfluss der Menge an organischer Phase auf die Porosität.....	173
6.7.3. Einfluss der Menge an Saatlatex auf die Porosität.....	178
6.7.4. Einfluss der Durchmesser der verwendeten Saatlatices auf die Porosität.....	185
6.8. Übersicht der Ergebnisse.....	190
6.9. Vergleich der drei angewendeten Synthesestrategien und Zusammen- fassung der Ergebnisse.....	194
7. Untersuchung der sphärischen Phasen mittels RP-HPLC.....	198
7.1. Einleitung.....	198
7.2. Apparative Einflüsse.....	200
7.2.1. Verwendetes HPLC-System.....	200
7.2.2. Breite auf halber Peakhöhe.....	202
7.3. Untersuchung der Trenneffizienz.....	203
7.4. Untersuchung der Porosität der verglichenen PS/DVB-Chargen.....	206
7.5. Untersuchung der Säulenpackung.....	208
7.5.1. Staudrücke.....	210

7.5.2. Packungsdichte.....	211
7.6. Zusammenfassung der Ergebnisse.....	212
8. Untersuchung der sphärischen Phasen mittels IC.....	214
8.1. Funktionalisierung.....	214
8.2. Charakterisierung der funktionalisierten Chargen.....	216
8.2.1. Rasterelektronenmikroskop.....	216
8.3. Ionenchromatographische Charakterisierung.....	223
8.3.1. Erste Experimente.....	223
8.3.2. Experimente zum Agglomerieren.....	225
8.3.3. Experimente zum Packen der Säulen.....	230
8.3.4. Apparativer Einfluss auf die Breite in halber Peakhöhe.....	238
8.3.5. Abschließende Untersuchungen der Trenneffizienz.....	240
8.3.6. System mit Suppressor.....	243
8.3.7. System mit UV-Detektion.....	249
8.4. Zusammenfassung der Ergebnisse.....	258
9. Monolithische Phasen.....	261
9.1. Synthese von monolithischen Phasen auf Basis von PS/DVB.....	261
9.1.1. Charakterisierung der Rohmaterialien.....	267
9.2. Vermeidung von Lücken zur Wandung.....	303
9.2.1. Aufschumpfen von PEEK-Körpern.....	303
9.2.2. Bio-Beads® S-X 12 als Modell für PEEK.....	306
9.2.3. Funktionalisierung von PEEK.....	309
9.3. Funktionalisierung eines hergestellten Monolithen.....	312
9.4. Zusammenfassung der Ergebnisse.....	313
10. Zusammenfassung und Ausblick.....	316
11. Experimenteller Teil.....	326
11.1. Verwendete Geräte.....	326
11.2. Verwendete Chemikalien.....	328
11.2.1. Reinigung und Trocknung der verwendeten Chemikalien.....	330
11.3. Herstellung, Aufarbeitung und Charakterisierung der Saatlatices.....	331
11.3.1. Herstellung der Saatlatices nach <i>Goodwin</i>	331
11.3.2. Dialyse der Saatlatices.....	334
11.3.3. Sedimentation der Saatlatices.....	334
11.3.4. Trockenmasse der Saatlatices.....	336
11.3.5. Einstellung der Saatlatices in der <i>Ugelstad</i> -Synthese.....	336
11.3.6. Vorbereitung der Saatlatices als REM-Proben und anschließende Größenermittlung anhand der gemachten Aufnahmen.....	337
11.3.7. Probenvorbereitung zur größenausschlusschromatographischen Untersuchung der Saatlatices.....	340
11.3.8. Herstellung des Eluenten für die Untersuchung der Saatlatices mittels SEC.....	340
11.3.9. Analyten für die Untersuchung der Saatlatices mittels SEC.....	340
11.3.10. Untersuchung der Saatlatices mittels SEC.....	341
11.4. Herstellung, Aufarbeitung und Charakterisierung der sphärischen PS/DVB-Chargen.....	343
11.4.1. Herstellung der verwendeten Eluenten und Lösungen.....	343
11.4.2. Herstellung der Polymere nach dem <i>Ugelstad</i> -Verfahren.....	344
11.4.3. Aufarbeitung der Rohpolymere.....	352

11.4.4. Vorbereiten der Polymere als REM-Proben.....	353
11.4.5. Untersuchung der Polymere mittels REM.....	354
11.4.6. Synthese von N-Vinylbenzyl-N,N,Ndiethanolmethylammonium- chlorid (VB-DEMA).....	355
11.4.7. Funktionalisierung der Polymere durch eine Pfropfpolymerisation mit VB-DEMA.....	356
11.4.8. Packen von Trennsäulen für die inverse SEC.....	360
11.4.9. Packen von Trennsäulen für die RP-HPLC.....	361
11.4.10. Packen von Trennsäulen für die IC.....	362
11.4.11. Chromatographische Messung mittels inverser SEC.....	366
11.4.12. Analyten für die Messungen mittels RP-HPLC.....	366
11.4.13. Chromatographische Messung mittels RP-HPLC.....	367
11.4.14. Analyten für die Messungen mittels IC.....	367
11.4.15. Chromatographische Messung mittels IC.....	368
11.5. Herstellung, Aufarbeitung und Charakterisierung der monolithischen Phasen.....	369
11.5.1. Herstellung monolithischer Phasen.....	369
11.5.2. Optische und taktile Begutachtung der Monolithen.....	371
11.5.3. Vorbereiten der Monolithen als REM-Proben.....	371
11.6. Experimente zur Vermeidung von Lücken zwischen der monolithischen Phase und der Gehäusewand.....	376
11.6.1. Schrumpfen von PEEK-Stücken und PEEK-Säulenkörpern.....	376
11.6.2. Darstellung von 1,4-bis(1-bromoethyl)benzol aus Divinylbenzol.....	376
11.6.3. Sulfoalkylierung von „Bio-Beads® S-X12“ mit dem Gemisch, das 1,4-bis(1-bromoethyl)benzol enthält.....	377
11.6.4. <i>Friedel-Crafts</i> -Alkylierung von „Bio-Beads® S-X12“ mit 4-VBC.....	377
11.6.5. <i>Wittig</i> -Reaktion an PEEK-Scheiben.....	378
11.6.6. <i>Friedel-Crafts</i> -Alkylierung von PEEK-Säulenkörpern.....	379
12. Literaturverzeichnis.....	381

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AG	Ansatzgröße
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
BHT	Butylhydroxytoluol
bzw.	beziehungsweise
ca.	cirka
DVB	Divinylbenzol
eq.	(Synthese-)Äquivalent
et al.	und andere (lateinisch: <i>et alii</i>)
EtOH	Ethanol
GC	Gaschromatographie
ges	gesamt
Gl.	Gleichung
GLC	engl.: <i>Gas-Liquid-Chromatography</i>
GSC	engl.: <i>Gas-Solid-Chromatography</i>
HILIC	Hydrophile Interaktionschromatographie, (englisch: <i>Hydrophilic Interaction Chromatography</i>)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (englisch: <i>High-Performance Liquid Chromatography</i>)
IC	Ionenaustauschchromatographie
IEC	Ionenausschlusschromatographie (englisch: <i>Ion Exclusion Chromatography</i>)
IPC	Ionenpaarchromatographie
I.D.	Innen-Durchmesser
IUPAC	englisch: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
KPS	Kaliumperoxodisulfat
m/m	massenbezogen
max	maximal
min	minimal
mind.	mindestens
n.b.	nicht bestimmt / nicht bestimmbar
NMR	Kernspinresonanz (englisch: <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
org.	organisch
PEEK	Polyetheretherketon
proz.	prozentual
PS	Polystyrol
PS/DVB	Polystyrol/Divinylbenzol
p.a.	zur Analyse (lateinisch: <i>pro analysis</i>)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RPC	Umkehrphasenchromatographie (englisch: <i>Reversed-Phase Chromatography</i>)
s.	siehe
SDS	Natriumdodecylsulfat (englisch: <i>Sodiumdodecylsulfate</i>)
SEC	Größenausschlusschromatographie (englisch: <i>Size Exclusion Chromatography</i>)
SL	Saatlatex
sog.	so genannt
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran

UV	Ultraviolett
UHPLC	englisch: <i>Ultra High Pressure Liquid Chromatographie</i>
UPLC	englisch: <i>Ultra Performance Liquid Chromatography</i>
v/v	volumenbezogen
VBC	4-Vinylbenzylchlorid
VB-DEMA	Vinylbenzyl-Diethoxymethylamin
vgl.	vergleiche
VQE	Vorquellemulsion
Vis	sichtbar (englisch: <i>visible</i>)
Wdh.	Wiederholung

Einheiten- und Symbolverzeichnis

A	Peakfläche
A	Term für die <i>Eddy</i> -Diffusion
B	Term für die Longitudinal-Diffusion
C	Term für den Massentransport
°C	Grad Celsius
cm ³	Kubikzentimeter
D _M	Diffusionskoeffizient des Analyten in der mobilen Phase
D _S	Diffusionskoeffizient des Analyten in der stationären Phase
d _c	Durchmesser der Säule
d _p	Partikeldurchmesser
F	Volumenstrom
g	Gramm
h	Peakhöhe
h	effektive reduzierte Bodenhöhe
h	Stunde
<i>h</i>	reduzierte Bodenhöhe
H	Bodenhöhe
H _{eff}	effektive Bodenhöhe
I	Initiator, Initiatorkonzentration
I _S	Ionenstärke
k	Retentionsfaktor
k _d	Zerfallsrate
K	Kelvin
K	Verteilungskoeffizient
kPa	Kilopascal
L	Säulenlänge (mit stationärer Phase gefüllter Teil)
l	Liter
m	Meter
m	Masse
M	Monomer, Monomerkonzentration
M (Index)	mobile Phase
min	Minute
ml	Milliliter
mm	Millimeter
mmol	Millimol
mol	Mol

MPa	Megapascal
M_w	Molmasse
nm	Nanometer
n	Anzahl
N	Bodenzahl
N_{eff}	effektive Bodenzahl
N_{sys}	systematische Bodenzahl
P	Porogen
Q	Quervernetzer
R	Radikalstarter
R	Rückstandssumme
rpm	Umdrehungen pro Minute (englisch: <i>revolutions per minute</i>)
R_s	Peak-Auflösung (englisch: <i>resolution</i>)
S (Index)	stationäre Phase
S_s	spezifische Oberfläche einer Säule (englisch: <i>specific surface</i>)
t	Zeit
T	Temperatur
T	Asymmertiefaktor
t_E	Elutionszeit
t_M	Durchflusszeit einer Inertsubstanz
t_R	Retentionszeit
t_R	reduzierte Retentionszeit
t_{app}	apparative Totzeit
u	Fließgeschwindigkeit
u_e	Geschwindigkeit der mobilen Phase im Zwischenkornvolumen
V	Volumen
V_{app}	apparatives Totvolumen
V_c	Säulenvolumen
V_E	Elutionsvolumen
V_{ges}	Gesamtvolumen
V_M	Durchflussvolumen einer Säule
V_o	Zwischenkornvolumen einer Säule
V_P	Porenvolumen einer Säule
$V_{P,s}$	spezifisches Porenvolumen einer Säule
V_S	Volumen der stationären Phase
W_i	Menge einer Komponente
w_b	Peakbreite zwischen den an den Wendepunkten der Gaußkurve angelegten Tangenten
w_h	Peakbreite in halber Höhe
$w_{0,1}$	Peakbreite in 10% der Höhe
α	Selektivitätskoeffizient
γ	Labyrinthfaktor
ε_o	Zwischenkornporosität
η	Viskosität
λ	Packungsfaktor
μm	Mikrometer
ν	reduzierte Fließgeschwindigkeit
σ	Standardabweichung
Φ	Strömungswiderstand
Φ_{50}	aus der Rückstandssummenverteilung ermittelter mittlerer Porendurchmesser

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Seit der Wende vom 19. auf das 20. Jahrhundert, als *M. Tswett*, der nach *L. Ettre* und *K. Sakodinskii* als „*the inventor of chromatography*“ gilt, weiterführende Experimente zur Adsorption und Elution von Pflanzenfarbstoffen auf verschiedenen Materialien beschrieb, haben auf dem Gebiet der Chromatographie viele Entwicklungen stattgefunden [1]. Einerseits wurden neben der von ihm beschriebenen Adsorptionschromatographie noch weitere Verfahren wie die Verteilungschromatographie, die Ionenaustauschchromatographie, die Ausschlusschromatographie oder die Affinitätschromatographie entwickelt. Andererseits erweiterten sich die technische Ausführung und damit auch die möglichen Anwendungsgebiete immer weiter [2].

So können mittlerweile verschiedenste Analyten, von kleinen anorganischen Ionen bis hin zu Proteinen und Molekülen mit Molmassen im Bereich mehrerer Millionen, mittels entsprechender chromatographischer Verfahren getrennt und untersucht werden. *L. Ettre* und *K. Sakodinskii* beschreiben die Entwicklung der Chromatographie an sich als „*one of the most important scientific achievements of the twentieth century*“ [1].

Die Grundlage aller chromatographischen Verfahren bilden eine stationäre und eine mobile Phase, die nicht miteinander mischbar sind, und mit denen die Analyten in Wechselwirkung treten können.

Entscheidend für die ablaufenden chromatographischen Trennprozesse sind vor allem die Qualität und die Funktionalisierung der stationären Phase. Maße für die Qualität sind beispielsweise die Packungsgüte, die spezifische Oberfläche sowie die Beschaffenheit dieser Oberfläche. Bezüglich der Funktionalisierung sind einerseits die gewählten funktionellen Gruppen an sich und andererseits deren Anbindung an die Oberfläche, ihre Verteilungsdichte auf der Oberfläche sowie ihre Zugänglichkeit von großer Bedeutung für die Trennung der Analyten.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit lag der Schwerpunkt auf der Synthese und der Charakterisierung von Trägermaterialien auf Basis von Polystyrol-Divinylbenzol (PS/DVB), aus denen stationäre Phasen für die Ionenaustauschchromatographie hergestellt werden konnten. Die Herstellung dieser Phasen hatte zum Ziel, den Einfluss der Morphologie, insbesondere der Partikeldurchmesser, auf die Trennleistung zu untersuchen.

Der Großteil der Arbeit beschäftigt sich dabei mit der Synthese und der Charakterisierung von makroporösen, stark quervernetzten, sphärischen Polymerpartikeln mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern. Neben der sphärischen wurde aber auch die monolithische Form untersucht.

Im Folgenden sollen die zugrundeliegenden Beweggründe hierfür erläutert werden.

Die Gründe für die Wahl von organischen, quervernetzten Austauscherharzen auf Basis von PS/DVB waren folgende:

Zunächst zeichnen sich diese Austauscherharze durch eine gute pH- sowie Druckstabilität aus und sind daher für die Anwendung in der Ionenaustauschchromatographie sehr gut geeignet. Außerdem liegen durch die Arbeiten von *K. Köhler*, *R. Füßler* und *S. Schütze* in der

Arbeitsgruppe von A. Seubert erweiterte Kenntnisse bezüglich der Synthese von sphärischen PS/DVB-Partikeln *via* des in Abschnitt 4 beschriebenen *Ugelstad*-Verfahrens vor, während M. Raskop im Arbeitskreis erste Experimente zu monolithischen Phasen auf Basis von PS/DVB durchführte [3], [4], [5], [6].

Weiterhin vorteilhaft ist die Tatsache, dass diese Materialien einerseits direkt als stationäre Phase unter Umkehrphasenbedingungen verwendet werden können, andererseits ist es aber auch möglich, ein solches Trägermaterial mittels der in Abschnitt 4.5 beschriebenen Pffropfpolymerisation auf verschiedenste Weise zu funktionalisieren und dadurch stationäre Phasen für die Ionenaustauschchromatographie herzustellen [2, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12]. Diese Art der Funktionalisierung zeichnet sich gegenüber anderen Verfahren dadurch aus, dass durch die bürstenförmige Anordnung der Ketten bildenden funktionellen Gruppen Austauscher mit gutem Massentransfer und entsprechend hoher Trennleistung entstehen [6, 13].

Die Idee, die Phasenmorphologie auch für die Ionenaustauschchromatographie zu ändern, basiert auf verschiedenen Veröffentlichungen, die sich einerseits theoretisch mit der Trenneffizienz beschäftigen und die andererseits Experimente und Erfolge im Bereich anderer chromatographischer Methoden beschreiben, wie es in den folgenden Abschnitten beschrieben wird.

Die Effizienz einer Trennsäule wird, wie im Teilabschnitt 2.3.2 erläutert, durch die Bodenhöhe H und die Bodenzahl N dargestellt. Je geringer die Bodenhöhe und je höher die Bodenzahl ist, desto größer ist die Trennleistung der Säule [14]. Die Bodenhöhe kann beispielsweise durch die sogenannte *van-Deemter*-Gleichung (Gleichung 1-1) beschrieben werden.

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u \quad (\text{Gleichung 1-1})$$

A-Term: Eddy-Diffusion

B-Term: Longitudinaldiffusion

C-Term: Massentransport-Effekt ($C \cdot u = C_s \cdot u + C_m \cdot u$)

u : Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase

Index „S“: stationäre Phase

Index „M“: mobile Phase

Die Terme „A“, „B“ und „C“ können dabei auch durch die drei Gleichungen 1-2 bis 1-4 ausgedrückt werden.

$$A \approx 2 \cdot \lambda \cdot d_p \quad (\text{Gleichung 1-2})$$

λ : Packungsfaktor

d_p : Partikeldurchmesser

$$B \approx 2 \cdot \gamma \cdot D_M \quad (\text{Gleichung 1-3})$$

γ : Labyrinthfaktor

D_M : Diffusionskoeffizient des Analyten in der mobilen Phase

$$C \approx \frac{16 \cdot k}{\pi \cdot (1+k)} \cdot \frac{d_p^2}{D_s} \quad (\text{Gleichung 1-4})$$

k: Retentionsfaktor

D_s : Diffusionskoeffizient des Analyten in der stationären Phase

Es resultiert Gleichung 1-5, wobei ersichtlich wird, dass die Bodenhöhe proportional mit der Partikelgröße verknüpft und außerdem von der Packungsgüte abhängig ist [15, 16].

$$H \approx 2 \cdot \lambda \cdot d_p + \frac{2 \cdot \gamma \cdot D_M}{u} + \frac{16 \cdot k}{\pi \cdot (1+k)} \cdot \frac{d_p^2}{D_s} \cdot u \quad (\text{Gleichung 1-5})$$

Um die Bodenhöhe zu minimieren, können demnach verschiedene Strategien gewählt werden:

- Verringerung der *Eddy*-Diffusion durch Verbesserung der Packungsgüte und durch Reduzierung des Partikeldurchmessers des Packungsmaterials;
- Beschleunigung des Massentransportes durch Reduzierung des Partikeldurchmessers des Packungsmaterials und durch verkürzte Transportwege.

Da sich die Longitudinaldiffusion in niedrig temperierten flüssigchromatographischen Systemen nur gering auf Peakform und Trenneffizienz auswirkt, kann ihr Einfluss vernachlässigt werden.

A. D. Jerkovich *et al.* beschreiben den theoretischen Einfluss der Partikeldurchmesser auf die Bodenhöhe (s. Abbildung 1-1) [14]. Die Abbildung zeigt so genannte *van-Deemter*-Kurven, bei denen die Bodenhöhe gegen die Fließgeschwindigkeit aufgetragen wird. Das jeweilige Minimum einer solchen Kurve gibt die optimale Fließgeschwindigkeit an, bei der die Trennleistung am höchsten ist.

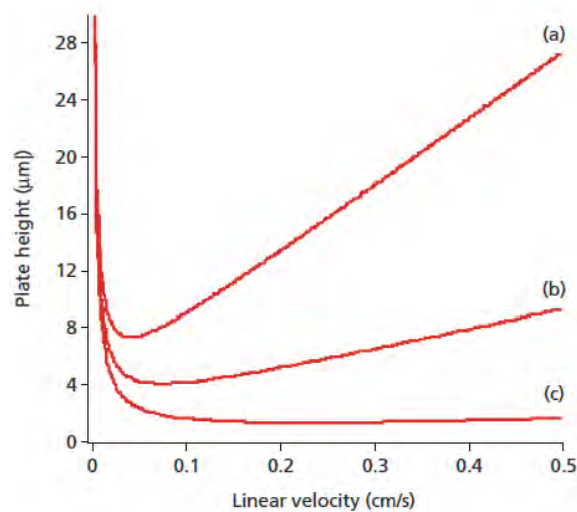


Abbildung 1-1: Theoretische Effizienz von Trennsäulen, die mit verschiedenen großen Partikeln gepackt wurden (a: 5 µm; b: 3 µm; c: 1 µm); entnommen aus [14].

Es ist erkennbar, dass das so genannte *van-Deemter*-Minimum deutlich absinkt, wenn der Partikeldurchmesser verringert wird. Gleichzeitig wird das Minimum breiter, was bedeutet, dass bei gleich bleibender Trennleistung mit höheren Fließgeschwindigkeiten gearbeitet werden kann. Dadurch wird ein höherer Probendurchsatz möglich.

Wird die reduzierte Bodenhöhe h nach Gleichung 1-6 betrachtet, zeigt sich außerdem, dass die gleiche Trennleistung mit kleineren Partikeln auf einer kürzeren Trennstrecke erreicht werden kann. Die Analysenzeit verkürzt sich also um einen weiteren Faktor [17].

$$h = \frac{H}{d_p} = \frac{L}{N \cdot d_p} \quad (\text{Gleichung 1-6})$$

L: Länge der Trennstrecke

J. Mazzeo et al. zeigen in Abbildung 1-2, dass der zuvor theoretisch beschriebene Trend für die Umkehrphasen-Chromatographie tatsächlich auch in der Praxis auftritt [17].

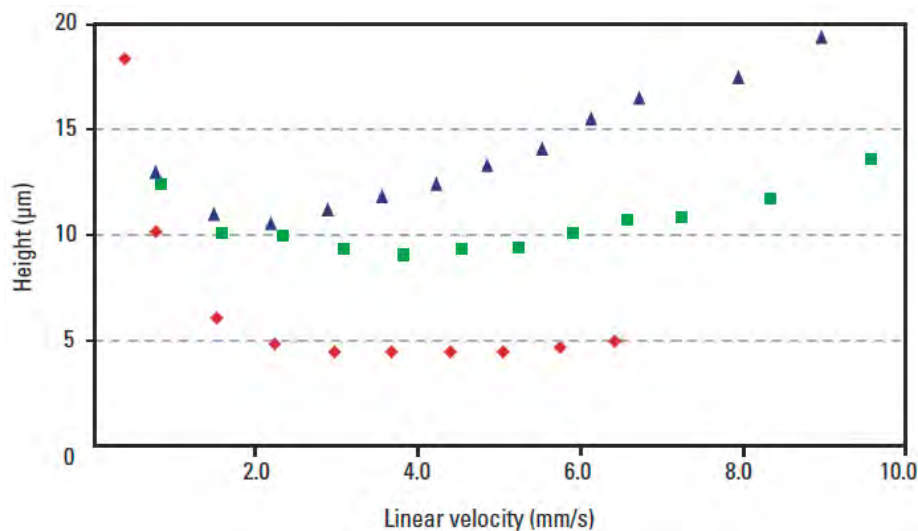


Abbildung 1-2: *Van-Deemter*-Kurven für Hexylbenzol auf Säulen (2,1 x 50 mm), die mit unterschiedlich großen Partikeln gepackt worden sind; Partikeldurchmesser: 5,0 µm (▲), 3,5 µm (■), 1,7 µm (◆); mobile Phase: Acetonitril:Wasser 7:3 (V/V); Temperatur: 298 K; entnommen aus [17].

Die Vorteile der Verwendung kleinerer Packungspartikel lassen sich somit folgendermaßen zusammenfassen [14, 17, 18]:

- Es können Säulen mit verbesserter Trenneffizienz hergestellt werden.
- Es kann bei höheren Fließgeschwindigkeiten gearbeitet werden, was Analysezeiten verkürzt.
- Systeme können miniaturisiert werden, was neben den kürzeren Analysezeiten auch einen verminderten Verbrauch an stationärer und mobiler Phase bedeutet und Kopplungstechniken einfacher zugänglich macht.
- Die Detektionsempfindlichkeit für konzentrationsabhängige Detektoren kann gesteigert werden, da bei gleicher Säulenlänge schmalere, aber dafür höhere Peaks entstehen.

Neben dem Verkleinern der Partikeldurchmesser gibt es noch weitere morphologische Ansätze, um die Trenneffizienz von chromatographischen Phase zu verbessern. Beispielsweise können Latexpartikel an das Trägermaterial gebunden werden, wobei so genannte Latex-Austauscher entstehen. Deren Vorteil liegt darin, dass die durch Diffusion zurückzulegenden Wegstrecken zum Erreichen der Austauscherfunktionen gegenüber herkömmlichen porösen Phasen verkürzt sind, wodurch der Massentransport verbessert wird [19]. In Abschnitt 3.1 wird näher auf verschiedene Ausführungsformen der stationären Phase eingegangen, weswegen an dieser Stelle nur noch monolithische Phasen erwähnt werden sollen, da ihre Synthese ein zweiter Aspekt dieser Arbeit war. Sie bieten hinsichtlich der Steigerung der Trennleistung eine Alternative zur Verkleinerung des Partikeldurchmessers von sphärischen Partikeln.

Während sich der Staudruck für mit Partikeln gepackte Säulen nach *A. Jerkovich et al.* bei gegebener Säulenlänge und gleich bleibender Fließgeschwindigkeit antiproportional zum Quadrat des Partikeldurchmessers verhält (siehe Gleichung 1-7), sind monolithische Phasen aufgrund ihrer Struktur sehr durchlässig [14, 20].

$$\Delta p = \frac{\Phi \cdot \eta \cdot L \cdot u}{d_p^2} \quad (\text{Gleichung 1-7})$$

Φ : Strömungswiderstand

η : Viskosität

Um schnellere Analysen durchführen zu können, muss bei der Anwendung von partikulären Phasen mit geringen Durchmessern also entweder auf miniaturisierte Systeme oder auf ein Equipment, welches für sehr hohe Staudrucke ausgelegt ist, zurückgegriffen werden. Monolithische Phasen dagegen können auch mit hohen Flussraten in üblicherweise für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) verwendeten Systemen betrieben werden, wie *D. Guilleme et al.* hervorheben [20]. Abbildung 1-3 soll dies veranschaulichen. Dort sind nach *F. Svec* und *D. Huber* drei verschiedene Säulentypen mit unterschiedlich strukturierten Trennstrecken im Vergleich dargestellt [21]:

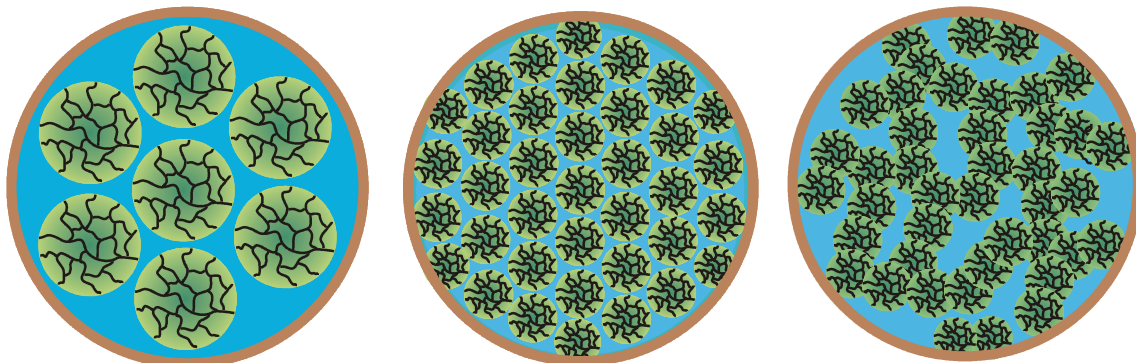


Abbildung 1-3: Schematische Darstellung der Querschnitte durch verschiedene Trennsäulen; links: wenig effizient gepackt, sehr durchlässig; mittig: effizient gepackt, wenig durchlässig; rechts: monolithische Säule mit hoher Durchlässigkeit; nach [21].

Links ist eine Kapillare zu erkennen, die mit großen Partikeln gefüllt und locker gepackt ist. Zwar zeigt die gebildete Trennstrecke eine hohe Durchlässigkeit für den Eluenten, aber da

diese Permeabilität durch eine schlechte Packung und ein sehr großes Zwischenkornvolumen entsteht, wirkt sich dies negativ auf die Trennleistung aus. Der Eluent strömt zu einem Großteil einfach an den Partikeln vorbei, weil dort der kleinste Gegendruck herrscht. Da in den dunkel dargestellten Poren jedoch eine unbewegte Zone vorliegt, in der sich die eingebrungenen Analyten nur diffusiv fortbewegen können, verzögert sich der Massentransport und die Effizienz der Säule ist somit gering.

Werden dagegen wie im mittleren Teil der Abbildung kleine Partikel dicht gepackt, sind die Volumina zwischen diesen Partikeln deutlich kleiner und der Massentransport wird verbessert. Die Säulen zeigen dadurch höhere Effizienzen. Allerdings beträgt nach *J. Fréchet et al.* bereits das theoretisch kleinste zu erreichende Zwischenkornvolumen bei perfekter Packung der Partikel circa 30%. In der Realität wird diese Packungsgüte jedoch nur selten erreicht [22]. Außerdem steht den gesteigerten Effizienzen ein durch die dichte Packung gesteigener Staudruck gegenüber, der die Anwendbarkeit limitiert und dazu führen kann, dass im Inneren der Säulenkörper durch Reibungswärme hervorgerufene Temperaturgradienten entstehen. Neben weiteren Autoren beschreiben *P. Sandra et al.* wie sich dies negativ auf die Trennleistung auswirken kann [23]. Um dem entgegenzuwirken können entweder Säulenkörper mit Durchmessern kleiner 2 mm oder Kapillaren verwendet werden. Darin findet ein besserer Wärmetransport statt [17]. Alternativ kann mit verschiedenen Thermostatisierungssystemen gearbeitet werden. Dabei lässt sich nach *G. Mayr* und *T. Welsch* ein radialer Temperaturgradient auch dadurch abschwächen, dass der einströmende Eluent kühler als die thermostatisierte Trennstrecke gehalten wird. Es muss jedoch beachtet werden, dass eine optimale, dem System angepasste Temperaturdifferenz eingestellt wird [24].

Monolithische Phasen, schematisch im rechten Teil von Abb. 1-3 dargestellt, zeigen hingegen kein Zwischenkornvolumen, sondern vielmehr eine bimodale Porenstruktur. Am Monolithengerüst direkt finden sich Mikro-, Meso- und kleinere Makroporen, während sich um das Gerüst herum ein durch sehr große Makroporen gebildetes Kanalsystem befindet. Das heißt, dass der gesamte Eluent die stationäre Phase durchströmen muss. Dadurch wandelt sich nach *D. Schaller et al.* der diffusive Massentransport zu einem konvektiven, was die Effizienz der Trennsäule deutlich erhöht [25].

Die kanalartige Struktur führt außerdem zu einer hohen Permeabilität der Phase. *F. Svec* und *D. Huber* beschreiben, dass die Durchlässigkeit einiger Silika-Monolithen derjenigen von 11- μm -Partikeln entspricht, während sie eine chromatographische Effizienz von 3- μm -Partikeln zeigen [21]. Nach *Tallarek et al.* ist es für sphärische Phasen nicht möglich, die Partikelgröße und die Partikelzwischenräume unabhängig voneinander zu variieren [26]. Bei einer dichten Packung der Trennstrecke sind die Partikelzwischenräume bei der Verwendung von Partikeln mit geringeren Durchmessern zwangsläufig kleiner als bei der Verwendung von Partikeln mit größeren Durchmessern. Dadurch ist die Permeabilität solcher Trennstrecken automatisch geringer als bei denen, welche dicht mit großen Partikeln gepackt sind. In der Praxis kann die Durchlässigkeit einer Trennstrecke daher nur noch über den Packprozess und die daraus resultierende Packungsdichte beeinflusst werden. Allerdings ist die Trennleistung von locker gepackten Phasen meist geringer als es bei fest gepackten Trennstrecken der Fall ist [27]. Bei der Verwendung von monolithischen Phasen hingegen kann die Größe der Durchflusssporen unabhängig von der Größe der strukturgebenden Einheiten eingestellt werden [26].

C. Huber et al. berichten, dass monolithische Phasen im direkten Vergleich mit 2,3- μm -Partikeln bei der Trennung von Oligonukleotiden deutlich bessere Trennleistungen zeigen [28].

Nachteilig bei der Verwendung von monolithischen Phasen erweisen sich nach *D. Guilleme et al.* jedoch Probleme bei der Übertragbarkeit von Synthesen, Funktionalisierung und Messmethoden von sphärischen auf monolithische Phasen [20]. Eine weitere Schwierigkeit stellt das Schrumpfen dar, das während der Synthese von organischen Monolithen auftritt. *C. Huber et al.* beschreiben beispielsweise für Methacrylatmonolithen eine Volumenabnahme von 6% [29]. Dies kann einerseits zur Ablösung von der Wandung und somit zu einer Verminderung der Trennleistung führen, wie es das von *C. Horváth et al.* aufgenommene Bild in Abbildung 1-4 zeigt [30]. Andererseits werden die kanalartigen Strukturen im Inneren durch das Schrumpfen geweitet.

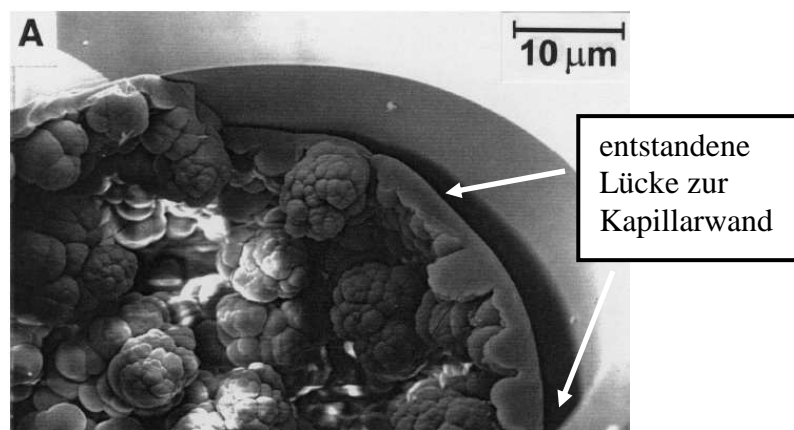


Abbildung 1-4: Wandablösung des Monolithen nach der Synthese; entnommen aus [30].

Dieses Problem kann sowohl auf mechanischem als auch auf synthetischem Weg umgangen werden. Verschiedene Lösungsansätze werden im Teilabschnitt 3.1.2 beschrieben.

Für die vorliegende Arbeit bestand die zweite Aufgabe darin, aus PS/DVB bestehende Monolithen für die Ionenaustauschchromatographie zugänglich zu machen. Dafür sollte einerseits eine Rezeptur entwickelt werden, durch die sich ein Material erzeugen lässt, welches aufgrund seiner Struktur sowohl gut als stationäre Phase geeignet ist als auch bestimmten mechanischen Anforderungen entspricht. Andererseits sollte das Problem des Schrumpfens umgangen werden, um Trennsäulen mit hohen Effizienzen herstellen zu können. Da in der Ionenaustauschchromatographie salzhaltige Eluenten mit teilweise sehr hohen oder sehr niedrigen pH-Werten eingesetzt werden, können hier keine Silika-Kapillaren, für die es bereits Wandanbindungs-Strategien gibt, verwendet werden. Daher sollte eine kovalente Anbindung an Säulenkörper aus Polyetheretherketon (PEEK) entwickelt werden.

Gegenüber der ersten Aufgabe, sphärische Phasen mit verschiedenen Partikeldurchmessern zu synthetisieren und zu untersuchen, wurden die Experimente bezüglich der monolithischen Phasen jedoch in den Hintergrund gestellt.

2. Grundlagen der Chromatographie

In diesem Abschnitt findet zunächst eine allgemeine Einführung in die Chromatographie statt. Dazu werden wichtige chromatographische Kenngrößen vorgestellt. Anschließend erfolgt eine theoretische Beschreibung des chromatographischen Vorganges. Danach werden die in dieser Arbeit verwendeten chromatographischen Verfahren im Einzelnen beschrieben, wobei auch auf die Detektion und den apparativen Aufbau eingegangen wird.

2.1. Begriffe und Definitionen der Chromatographie

Der Begriff „Chromatographie“ bezeichnet Verfahren zum Trennen von Stoffgemischen. Das grundlegende Prinzip aller chromatographischen Methoden liegt dabei in der Trennung von Substanzen durch wiederholte Verteilung zwischen einer unbeweglichen stationären und einer, sich in eine Richtung bewegenden, mobilen Phase. Die beiden Phasen dürfen nicht miteinander mischbar sein.

Die stationäre Phase wird bei den meisten chromatographischen Verfahren in Säulenkörper oder Kapillaren eingebracht. Sie besteht aus einem organischen oder anorganischen Trägermaterial, welches mit geeigneten funktionellen Gruppen versehen wird. Die mobile Phase, die auch als „Eluent“ bezeichnet wird, wird durch die stationäre Phase hindurch gepumpt. Ein in das System eingebrachter Analyt wird mittels der mobilen Phase ebenfalls durch die stationäre Phase hindurch befördert. Wenn er mit dieser in Wechselwirkung treten kann, wird er gegenüber dem Fluss des Eluenten auf der Trennstrecke zurückgehalten. Dieser Prozess wird auch als „Retention“ bezeichnet.

Ein Teil des Analyten befindet sich immer auf der stationären Phase ($W_{i(S)}$), während der andere Teil sich in der mobilen Phase ($W_{i(M)}$) aufhält, so dass sich ein dynamisches Verteilungs-Gleichgewicht einstellt. Dies lässt sich durch den Verteilungskoeffizienten K_c darstellen (siehe Gleichung 2-1).

$$K_c = \frac{W_{i(S)} / V_S}{W_{i(M)} / V_M} \quad \text{(Gleichung 2-1)}$$

Index „c“:	Säulenkörper (englisch: <i>column</i>)
$W_{i(S)}$:	Menge der Komponente i in der stationären Phase
$W_{i(M)}$:	Menge der Komponente i in der mobilen Phase
V:	Volumen der Phase (bei festen stationären Phasen kann auch die Masse verwendet werden)
Index „S“:	stationäre Phase
Index „M“:	mobile Phase

Zwei Analyten können somit nur dann voneinander getrennt werden, wenn sich die jeweiligen Verteilungsgleichgewichte ausreichend voneinander unterscheiden. Ansonsten kommt es zur teilweisen oder zur völligen Überlagerung der resultierenden Signale.

Eine Trennung erfolgt also, wenn die gewählten Analyten unterschiedlich starke Affinitäten zur stationären Phase aufweisen. Je stärker diese Affinität ist, desto länger hält sich ein Analyt in der stationären Phase auf. Dadurch verbleibt er länger auf der Trennstrecke als ein Analyt,

der sich überwiegend in der mobilen Phase aufhält. Abbildung 2-1 stellt den Verlauf einer solchen chromatographischen Trennung schematisch dar.

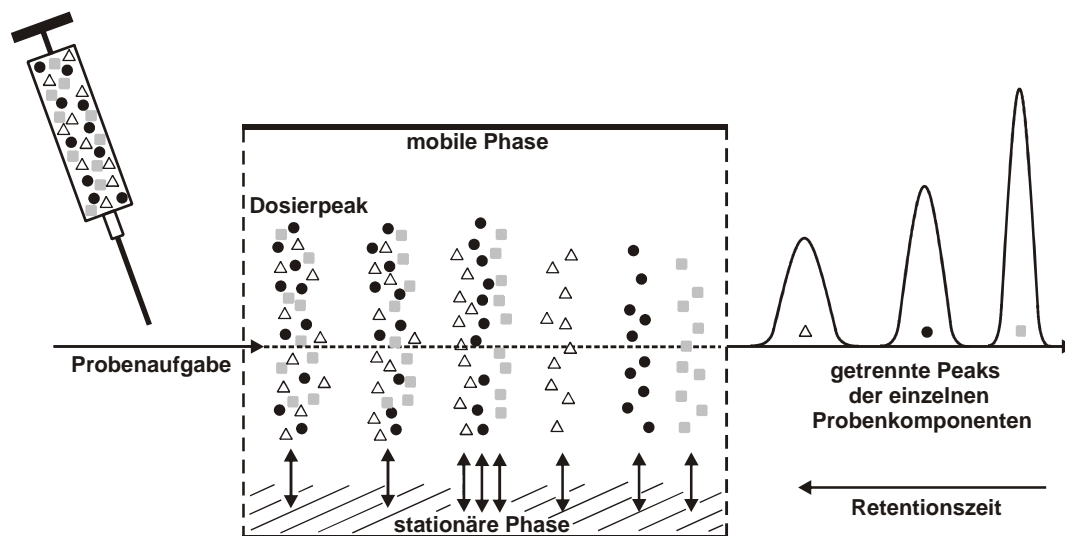


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der Trennung eines Substanzgemisches durch wiederholte Verteilung zwischen einer stationären und einer mobilen Phase; nach [31].

Die Wechselwirkung zwischen der stationären Phase und den Analyten kann verschiedene Ursachen haben. Beispielsweise kann sie als Adsorption an der Oberfläche der stationären Phase oder als Verteilung in der stationären Phase auftreten. Es kann sich aber auch um ionische Wechselwirkungen oder um sterische Effekte handeln.

Während seiner Magisterarbeit Anfang des 20. Jahrhunderts in Sankt Petersburg beobachtete *M. Tswett*, dass Blattfarbstoffe offenbar am pflanzlichen Material adsorbiert werden und mit verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlich schnell aus dem Blatt gelöst werden können. Daraus folgten erste Experimente, bei denen er weitere Materialien wie Zellulosepapier und schließlich Dutzende von pulverförmigen Substanzen wie Aluminium, Aluminiumchlorid und Bariumsulfat als Adsorbentien untersuchte [1].

Im Laufe der Jahre entwickelten sich durch die Forschung verschiedenster Arbeitsgruppen immer weitere chromatographische Techniken und Ausführungsformen. Im Jahr 1952 erhielten *A. Martin* und *R. Synge* für die Erfindung der Verteilungschromatographie gar den Nobelpreis für Chemie [32].

Heute finden besonders die Gaschromatographie (GC) und flüssigchromatographische Verfahren in Form der Hochleistungsflüssigchromatographie (engl.: *High Performance Liquid Chromatography*, HPLC, siehe Abschnitt 2.4) vielfältig Anwendung, wobei die Weiterentwicklung chromatographischer Verfahren noch nicht abgeschlossen ist. Die grundlegenden Prinzipien bleiben dabei unverändert, während die Ausführungsform der jeweiligen analytischen Fragestellung entsprechend angepasst wird. Somit werden weiterhin neue Methoden wie die in Abschnitt 3.1.1 beschriebene *Ultra High Pressure Liquid Chromatography* (UHPLC) entwickelt.

Die einzelnen chromatographischen Methoden können beispielsweise nach den Aggregatzuständen von mobiler und stationärer Phase eingeteilt werden. Bei der Gaschromatographie wird eine gasförmige mobile Phase über eine feste (GSC; engl.: *Gas-Solid-Chromatography*)

oder eine immobilisierte flüssige (GLC; engl.: *Gas-Liquid-Chromatography*) stationäre Phase geleitet. In der vorliegenden Arbeit wurden hingegen Systeme mit einer festen stationären und einer flüssigen mobilen Phase verwendet (LSC; engl.: *Liquid-Solid-Chromatography*).

2.2. Chromatographische Kenngrößen

In diesem Abschnitt wird beschrieben, welche Informationen aus einer chromatographischen Trennung resultieren. Mittels der folgenden Kenngrößen ist es möglich, verschiedene Trennsäulen auf ihre chromatographischen Eigenschaften hin zu untersuchen und miteinander zu vergleichen.

Da in der vorliegenden Arbeit nur flüssigchromatographische Verfahren unter der Verwendung von Trennsäulen, nicht aber ein planarer Aufbau, angewendet wurden, werden auch nur die dafür relevanten Größen beschrieben.

Die Auftragung des Detektorsignals gegen die Zeit bei einer chromatographischen Messung ergibt ein so genanntes Chromatogramm, wie es in Abb. 2-2 schematisch dargestellt ist.

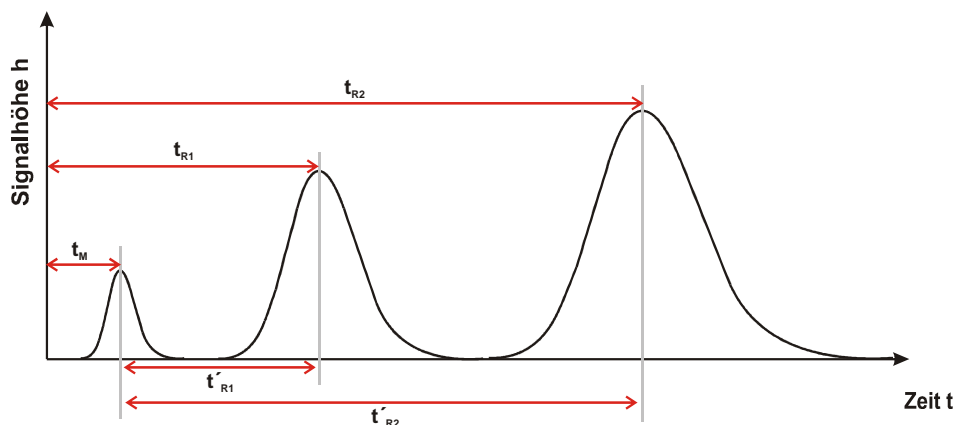


Abbildung 2-2: Differenzielle Auftragung eines Chromatogramms; nach [31].

Die Beschaffenheit der stationären Phase sowie Diffusionsprozesse in beiden Phasen sind dafür verantwortlich, dass die Moleküle eines Analyten nicht alle zur selben Zeit die Säule verlassen, was sich in Form eines unendlich schmalen Signals zeigen würde. Vielmehr ergibt sich eine zeitliche, idealer Weise gaußförmige Verteilung, die „Peak“ genannt wird. Die Breite dieser Verteilung lässt sich verringern, wenn die Trennstrecke sehr gleichmäßig ist, wie es noch unter Abschnitt 2.3 erläutert werden wird.

So genannte *extra-column-effects* führen zusätzlich dazu, dass jeder Peak immer eine systemabhängige Mindestbreite aufweist, die auch nicht durch eine verbesserte Säulenpackung verringert werden kann. Jedoch wirkt sich ein optimierter apparativer Aufbau mit kurzen Wegstrecken und Bauteilen, die möglichst kleine Innenvolumina aufweisen, positiv auf die Mindestbreite aus.

In einem Chromatogramm besteht die qualitative Information in der Lage der Analyt-Signale. Als Retentionszeit t_R wird dabei das Peakmaximum angegeben. Die Retentionszeit gibt an,

wie lange der Analyt sich im System, zwischen Injektionsventil und Detektor, befunden hat. Sie ist auch ein Indiz dafür, wie stark die Wechselwirkungen zwischen Analyt und stationärer Phase waren. Dabei muss beachtet werden, dass sich die Retentionszeit aus zwei Komponenten zusammensetzt. Denn auch eine inerte Substanz, welche nicht mit den beiden Phasen in Wechselwirkung tritt, benötigt eine gewisse Zeit, um sowohl die Trennstrecke an sich zu passieren als auch die Strecke vom Injektionsventil zur Trennsäule und von der Trennstrecke zum Detektor. Diese Zeit wird als Totzeit t_M bezeichnet. Wird von der im Chromatogramm direkt abgelesenen Bruttoretentionszeit diese Totzeit abgezogen, ergibt sich die Dauer, die der jeweilige Analyt tatsächlich auf der stationären Phase verbracht hat, in Form der Nettoretentionszeit t_R' , wie es in Gleichung 2-2 angegeben ist.

$$t_R' = t_R - t_M \quad (\text{Gleichung 2-2})$$

Da zwei chromatographische Systeme selten dieselben Bedingungen aufweisen, ist die Retentionszeit systemabhängig. Daher kann ein Bezug zwischen der Retentionszeit und der Identität eines Analyten nur nach dem Messen eines Vergleichsstandards auf demselben System getätigt werden. Gleiches gilt für die quantitative Information, die dem Chromatogramm entweder aus der Peakfläche oder aus der Peakhöhe entnommen werden kann.

Um zwei verschiedene chromatographische Systeme miteinander vergleichen zu können, wird der systemunabhängige dimensionslose Retentionsfaktor k verwendet. Er gibt an, um wie viel länger sich der Analyt gegenüber der mobilen Phase in der stationären Phase aufhält. Der Faktor berechnet sich nach Gleichung 2-3, indem die Nettoretentionszeit durch die Totzeit geteilt wird. Dabei kann es sinnvoll sein, bei Systemen mit einem großen apparativen Totvolumen außerhalb der Säule, z.B. entstanden durch Mischschleifen für eine Nachsäulen-derivatisierung, nur die Totzeit der Säule anstelle der gesamten Totzeit zu verwenden.

$$k = \frac{(t_R - t_M)}{t_M} \quad (\text{Gleichung 2-3})$$

In der Praxis werden Werte zwischen 1 und 5 für k als ausreichend betrachtet [31].

Der in Abschnitt 2.1 vorgestellte Verteilungskoeffizient, die Retentionszeit und der Retentionsfaktor dienen dazu, einen Analyten zu charakterisieren. Um die Trennung von verschiedenen Analyten zu charakterisieren, werden mit dem Selektivitätskoeffizienten α und der Auflösung R_s zwei weitere Kenngrößen benötigt.

Der Selektivitätskoeffizient α dient dem Vergleich, wie zwei Analyte relativ voneinander getrennt werden. Er wird nach Gleichung 2-4 durch das Verhältnis der Retentionsfaktoren zueinander beschrieben. Die Indices „1“ und „2“ beschreiben hier zwei unterschiedliche Analyten. Dabei zeigt Analyt „2“ eine längere Retentionszeit als Analyt „1“, so dass α immer größer oder gleich eins ist.

$$\alpha = \frac{t_{R2} - t_M}{t_{R1} - t_M} = \frac{t_{R2'}}{t_{R1'}} = \frac{k_2}{k_1} \quad (\text{Gleichung 2-4})$$

Je stärker sich zwei Substanzen in ihrem Retentionsverhalten voneinander unterscheiden, desto besser werden sie voneinander getrennt. Da allerdings für hohe Werte für α der zeitliche Aufwand immer größer wird, wird in der Praxis für ein zu trennendes Analytenpaar ein Selektivitätskoeffizient von 1,5 angestrebt [31].

Da für die Berechnung des Selektivitätskoeffizienten die Peaksymmetrie nicht berücksichtigt wird, kann durch ihn jedoch keine Aussage über die Qualität der Trennung gemacht werden, sondern nur darüber, ob zwei Analyten überhaupt voneinander getrennt werden können. Um Aussagen über die Güte einer Trennung und die Effizienz einer Säule machen zu können, muss der jeweils resultierende Analytpeak genauer betrachtet werden.

Zunächst soll dies mit dem gaußförmigen Peak in Abbildung 2-3 geschehen. Entscheidend ist hier die Peakbreite in verschiedenen Höhen. Wird das Lot durch das Peakmaximum gefällt, kann die Gaußform als Abweichung zu diesem Idealwert betrachtet werden. Die Standardabweichung σ befindet sich in ca. 88% der Peakhöhe. Die doppelte Standardabweichung liegt bei ca. 61% der Höhe und die vierfache Standardabweichung in ca. 13%. Da der Gaußpeak nach beiden Seiten ins Unendliche ausläuft, wird seine Basisbreite w_b als 4σ bzw. als die Peakbreite zwischen zwei an den Wendepunkten der Gaußkurve angelegten Tangenten definiert. Die Peakbreite in halber Höhe w_h wird mit $2,354\sigma$ beschrieben.

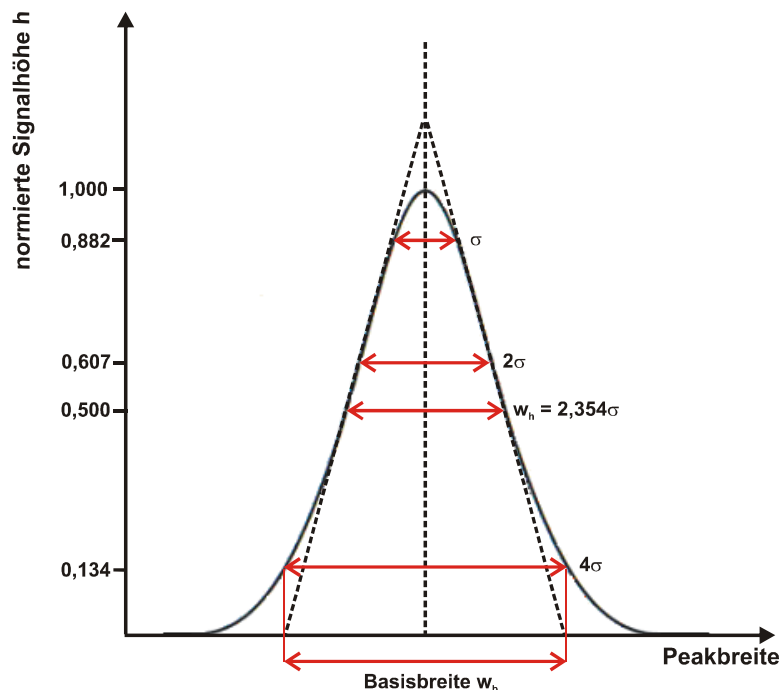


Abbildung 2-3: Gaußförmiges Signal und die ableitbaren Größen; nach [31].

In vielen Messungen treten jedoch Peaks auf, die von der Gaußform abweichen. In Abb. 2-4 ist beispielsweise ein Peak, der ein *Tailing* aufweist, dargestellt. Um diese Abweichung zu erfassen, wurde der Asymmetriefaktor T eingeführt. Er wird ermittelt, indem in 10% der Peakhöhe die beiden Breiten „a“ (links vom Lot durch das Peakmaximum) und „b“ (rechts vom Lot) miteinander verglichen werden, wie es in Gleichung 2-5 dargestellt ist.

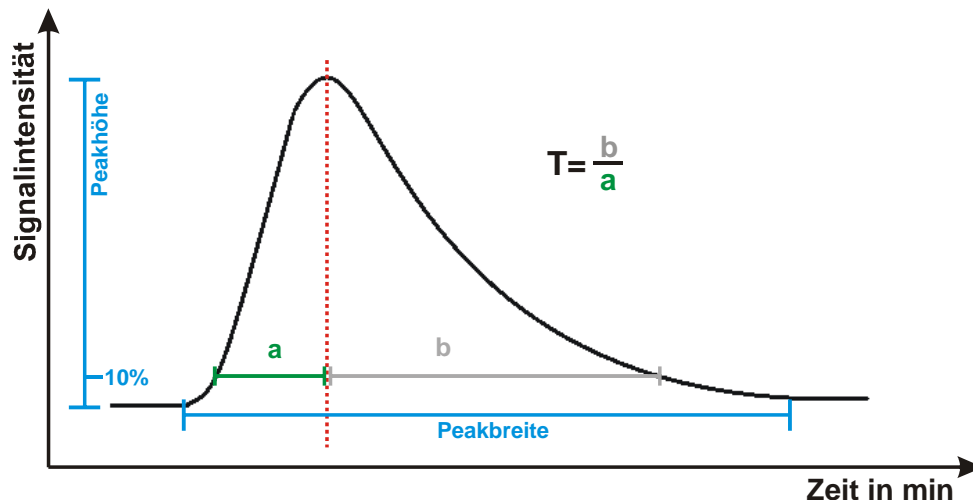


Abbildung 2-4: Ermittlung des Asymmetriefaktors T.

Wenn der Asymmetriefaktor größer als eins ist, wird von „*Tailing*“ gesprochen. Dieser Effekt kann z.B. durch Adsorptionseffekte hervorgerufen werden, wenn Analyten länger als durch den eigentlichen Trennmechanismus erwartet an der stationären Phase verbleiben.

$$T = \frac{b}{a} \quad (\text{Gleichung 2-5})$$

Für den umgekehrten Fall ($T < 1$) wird von „*Fronting*“ gesprochen, welches beispielsweise auftreten kann, wenn die Konzentration an Analyten die Kapazität der Trennsäule übersteigt und somit nicht alle Analyt-Teilchen mit der stationären Phase wechselwirken können.

Durch die Betrachtung der Peakform wird es möglich, qualitative Aussagen über die Trennung zweier Analyten, „1“ und „2“, zu machen. Dafür wird die Peak-Auflösung R_s berechnet. Wie in Gleichung 2-6 zu sehen ist, berücksichtigt R_s die Basisbreite bzw. die Breite in halber Höhe der betreffenden Peaks. Anders als beim Berechnen des Selektivitätskoeffizienten werden somit also die Bedingungen im System besser beschrieben.

$$R_s = \frac{(t_{R2} - t_{R1})}{(w_{b1} + w_{b2})/2} = \frac{2\Delta t_{Ri}}{(w_{b1} + w_{b2})} = 1,18 \cdot \frac{(t_{R2} - t_{R1})}{(w_{h1} + w_{h2})} \quad (\text{Gleichung 2-6})$$

Für die reine Identifikation zweier Substanzen ist eine Auflösung von 1 ausreichend, während für eine quantitative Analyse eine Basislinientrennung mit Werten zwischen 1,2 und 1,5 für R_s gefordert wird [2]. Größere Werte für R_s sind unnötig, da der zeitliche Aufwand dadurch ansteigt.

Um schließlich die Trennleistung einer chromatographischen Säule zu beschreiben, werden in der Regel die Bodenzahl N und die Bodenhöhe H herangezogen. Die theoretische Beschreibung dieser Größen erfolgt in Abschnitt 2.3. Jedoch werden die Kenngrößen an sich bereits an dieser Stelle aufgeführt.

Um verschiedene Säulen auf ihre Effizienz hin vergleichen zu können, wird die theoretische Zahl ihrer Böden berechnet. Eine Trennung von Analyten erfolgt umso besser, je mehr

solcher Böden oder Trennstufen eine Säule hat [33]. Die Berechnung der Bodenzahlen für annähernd gaußförmige Peaks wird in Gleichung 2-7 angegeben.

$$N = 16 \cdot \left(\frac{t_R'}{w_b} \right)^2 \text{ bzw. } N = 5,545 \cdot \left(\frac{t_R'}{w_h} \right)^2 \quad (\text{Gleichung 2-7})$$

Wie auch bei R_s geht die Peakform des Analyten in die Berechnung mit ein. Wenn die Peaks stärker von der *Gauß*-Form abweichen, kann daher unter Berücksichtigung der Peakfläche A und der Peakhöhe h eine modifizierte Gleichung verwendet werden [2]:

$$N = 2\pi \cdot \left(t_R' \cdot \frac{h}{A} \right)^2 \quad (\text{Gleichung 2-8})$$

J. Foley und *J. Dorsey* beschreiben durch Gleichung 2-9 eine weitere mögliche Art zur Berechnung der Bodenzahlen von wenig gaußförmigen Peaks. Ihr Ansatz ist es, die Peakbreite $w_{0,1}$ in 10% der Peakhöhe in die Gleichung mit einzubeziehen, um die Peaksymmetrie zu berücksichtigen. Zusätzlich wird der Asymmetriefaktor mit in den Term einbezogen. Sie geben damit die so genannte systematische Bodenzahl N_{sys} an [34].

$$N_{\text{sys}} = 41,7 \cdot \frac{(t_R' / w_{0,1})^2}{(T + 1,25)} \quad (\text{Gleichung 2-9})$$

Je stärker der Asymmetriefaktor vom Idealwert 1 abweicht, umso kleiner werden die erhaltenen systematischen Bodenzahlen. Im Fall von Peaks, die ein *Fronting* zeigen, und somit einen Asymmetriewert kleiner 1 besitzen, muss bei der Berechnung von N_{sys} der Kehrwert von T verwendet werden, um die Bodenzahlen miteinander vergleichen zu können. Da die Bodenzahl vom Retentionsfaktor des jeweiligen Analyten abhängig ist, empfiehlt es sich, stattdessen die effektive Bodenzahl N_{eff} anzugeben, die nach Gl. 2-10 berechnet werden kann.

$$N_{\text{eff}} = N \cdot \left(\frac{k}{k + 1} \right)^2 \quad (\text{Gleichung 2-10})$$

Für die effektive Bodenzahl ergeben sich demzufolge immer kleinere Werte als für die theoretische Bodenzahl eines Analyten.

Die zweite wichtige Größe zur Charakterisierung einer Trennsäule ist die Bodenhöhe. Sie lässt sich aus der Länge L der Trennstrecke und der Zahl an theoretischen Böden berechnen (siehe Gl. 2-11).

$$H = \frac{L}{N} \quad (\text{Gleichung 2-11})$$

Wenn das zugrunde liegende Chromatogramm *tailende* oder *frontende* Peaks zeigt, ist es wiederum sinnvoll, die effektiven Bodenzahlen für die Berechnung zu verwenden, wie in Gleichung 2-12 geschehen. Es wird dann von der sog. effektiven Bodenhöhe H_{eff} gesprochen.

$$H_{\text{eff}} = \frac{L}{N_{\text{eff}}} \quad (\text{Gleichung 2-12})$$

Wird die Bodenhöhe durch den mittleren Teilchendurchmesser d_p des Packungsmaterials von gepackten Trennsäulen geteilt, wird die in Gleichung 2-13a angegebene reduzierte Bodenhöhe h erhalten.

$$h = \frac{H}{d_p} \quad (\text{Gleichung 2-13a})$$

Durch Einsetzen der effektiven Bodenhöhe ergibt sich h als effektive reduzierte Bodenhöhe.

$$h = \frac{H_{\text{eff}}}{d_p} \quad (\text{Gleichung 2-13b})$$

Aufgrund der auftretenden Peakformen wurden im Rahmen dieser Arbeit fast immer die aus effektiven Bodenzahlen berechneten effektiven Bodenhöhen angegeben, wobei für die Berechnung der effektiven Bodenzahl die systematische verwendet wurde. Abweichende Formeln wurden allerdings in Abschnitt 7 verwendet, da aus der für die Messungen verwendeten Software nicht alle benötigten Größen entnommen werden konnten. Eine Erläuterung folgt im nächsten Teilabschnitt.

2.2.1. Verwendung abweichender Formeln in Abschnitt 7

Die Auswertung der Ergebnisse für die Umkehrphasenchromatographie in Abschnitt 7 wurde mittels des Programmes „ChemStation“ von Agilent Technologies vorgenommen. Die darin gespeicherten Formeln für einzelne Parameter konnten nicht verändert werden und weichen teilweise von den zuvor beschriebenen ab.

Die Bodenzahlen werden nach der Halbwertsbreitenmethode in Gleichung 2-14 berechnet.

$$N = 5,545 \cdot \left(\frac{t_R}{w_h} \right)^2 \quad (\text{Gleichung 2-14})$$

Dabei bleibt die Peaksymmetrie weitgehend unberücksichtigt. Die Peaksymmetrie wiederum wird nicht über die Breite in 10% der Peakhöhe, sondern über die folgende Formel berechnet:

$$T = \sqrt{\frac{(m_1 + m_2)}{(m_3 + m_4)}} \quad (\text{Gleichung 2-15})$$

Die einzelnen Terme setzen sich wie in Gleichung 2-16 bis 2-19 gezeigt zusammen:

$$m_1 = a_1 \cdot \left(t_2 + \frac{a_1}{1,5H_f} \right) \quad (\text{Gleichung 2-16})$$

$$m_2 = \frac{a_2^2}{(0,5H_f + 1,5H)} \quad (\text{Gleichung 2-17})$$

$$m_3 = \frac{a_3^2}{(0,5H_r + 1,5H)} \quad (\text{Gleichung 2-18})$$

$$m_4 = a_4 \cdot \left(t_3 + \frac{a_4}{1,5H_r} \right) \quad (\text{Gleichung 2-19})$$

Die verwendeten Größen sind:

a_i : Flächenwert des Abschnittes
 t_i : Zeit des Abschnittes
 H_f : Höhe des vorderen Wendepunktes
 H_r : Höhe des hinteren Wendepunktes
 H : Höhe im Maximum

Wenn von dem Programm kein oder nur ein Wendepunkt gefunden wird, wird die Peaksymmetrie hingegen über Gleichung 2-20 berechnet.

$$T = \frac{(a_1 + a_2)}{(a_3 + a_4)} \quad (\text{Gleichung 2-20})$$

Zur Veranschaulichung soll die dem Software-Handbuch nachempfundene Abbildung 2-5 dienen, worin die Lage der einzelnen Parameter dargestellt ist. Im Gegensatz zu der sonst in diesem Dokument verwendeten Formel zur Ermittlung des Asymmetriefaktors ergibt sich durch die Berechnung in „ChemStation“, dass *tailende* Peaks einen Wert kleiner als 1 ergeben.

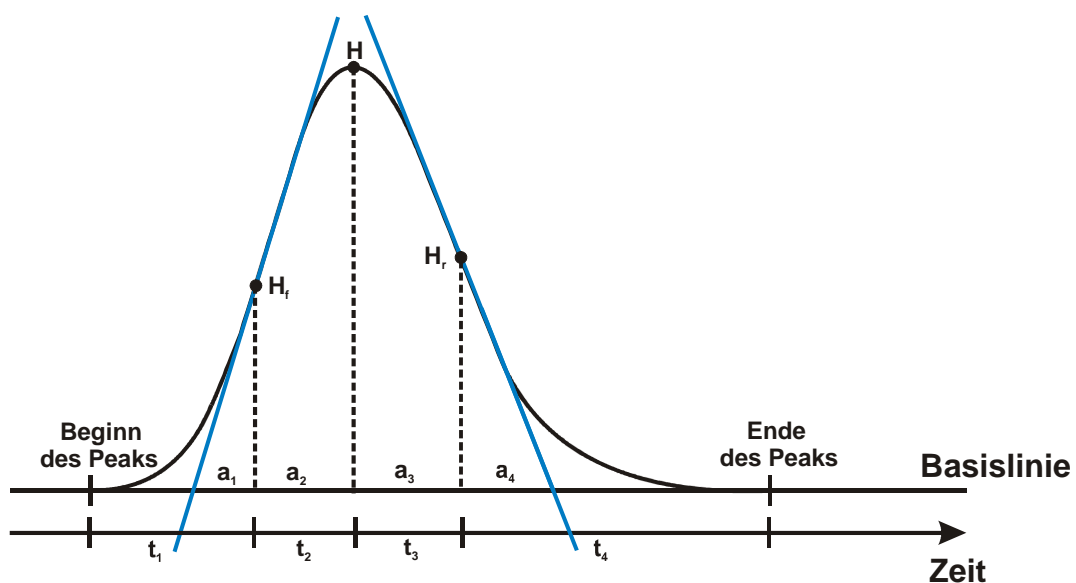


Abbildung 2-5: Bestimmung der Peaksymmetrie durch das Programm „ChemStation“ von Agilent Technologies; nach [35].

2.3. Theorien zum chromatographischen Vorgang

Im Vergleich mit Verfahren wie der Destillation entwickelte sich nach und nach ein Verständnis dafür, welche Vorgänge bei einer chromatographischen Trennung ablaufen. Verschiedene Theorien wurden entwickelt, von denen zwei hier vorgestellt werden sollen. Zunächst soll der eher klassische Ansatz von *A. Martin* und *R. Synge* beschrieben werden. Daran anschließend wird die so genannte kinetische Theorie von *J. van Deemter et al.* dargestellt.

2.3.1. Modell der theoretischen Böden

In den Abschnitten 1 und 2.2 wurde bereits auf die theoretischen Böden einer Säule hingewiesen. Die Idee, eine Trennstrecke in verschiedene Abschnitte zu unterteilen, stammt ursprünglich aus Destillations- und Extraktionsverfahren. *W. Peters* benannte 1922 das so genannte *Height of Equivalent Theoretical Plate* (HETP) als Maß zum Bestimmen der Effektivität von fraktionierenden Säulen [36].

A. Martin und *R. Synge* übernahmen diesen Begriff und übertrugen ihn in ihre Theorie zum chromatographischen Prozess in der Verteilungschromatographie, die sie 1941 veröffentlichten. Darin beschreiben sie, wie sich die Analytkonzentration im Verlauf der Messung über die Säule verteilt. Sie unterteilen die Trennsäule dafür in viele einzelne Abschnitte, welche als theoretische Böden bezeichnet werden. Ihre Höhe gilt als Maß für die Trenneffizienz. Je mehr Böden auf einer Trennstrecke vorhanden sind, also je kleiner die Bodenhöhe ist, desto besser können die Analyten voneinander getrennt werden [33].

Dadurch, dass sich beim Eluieren des Analyten auf jedem Boden eine neue Konzentration einstellt, entstehen als Detektorsignal gaußförmige Peaks und keine unendlich schmalen Banden.

Bei der Berechnung wurden allerdings die Diffusion, der Einfluss der Qualität sowie der Packung der stationären Phase und eine mögliche gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen Analyten vernachlässigt. Außerdem gehen die Autoren davon aus, dass sich in jedem Boden das Verteilungsgleichgewicht perfekt einstellt, was auf ein fließendes System sicherlich nicht zutreffend ist.

So beschreiben *A. Martin* und *R. Synge* dann auch selbst, dass die reale Peakform von der berechneten abweicht. Die Form und Breite dieser Peaks wird von den Autoren als abhängig von der Analytkonzentration und von der Gleichmäßigkeit des Flusses innerhalb der Trennstrecke gesehen. Außerdem beobachten sie, dass sich verschiedene Analyte untereinander beeinflussen, beispielsweise eluierend wirken.

Auch die Injektion der Proben führt zu einer Verbreiterung der idealen Bande, da hierbei mehr als der erste theoretische Boden belegt wird [33].

2.3.2. Kinetische Theorie

J. van Deemter, *F. Zuiderweg* und *A. Klinkenberg* beschäftigten sich eingehend mit der Abweichung der erhaltenen Signale von der idealen Form. Dazu griffen sie neben der von *A. Martin* und *R. Synge* vorgestellten Bodentheorie mit den Größen „Bodenzahl“ und „Bodenhöhe“ die Ansätze weiterer Autoren wie beispielsweise *L. Lapidus* und *N. Amundsen* oder *E. Glueckauf* auf [37]. Aus ihren Überlegungen resultierte letztlich die bereits in Abschnitt 1 vorgestellte so genannte *van-Deemter-Gleichung* 1-1.

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u \quad (\text{Gleichung 1-1})$$

Sie verknüpft die Bodenhöhe sowohl mit der Fließgeschwindigkeit als auch mit den Eigenschaften der stationären Phase. Die Fließgeschwindigkeit ist insofern von Bedeutung, als dass sie die Diffusion der Analyten beeinflusst. In den Abbildung 2-6 bis 2-8 wird das Zustandekommen der einzelnen Komponenten schematisch dargestellt.

Der Term „A“ beschreibt den Einfluss der so genannten *Eddy-Diffusion* (siehe Abb. 2-6). Er gilt nur für gepackte Säulen und berücksichtigt, dass jedes Analyt-Teilchen einen anderen Weg durch das Packungsbett nimmt. Da die Weglängen sich dabei unterscheiden können, kommt es zu einer Verbreiterung des detektierten Signals. Die möglichen Wegstrecken sind von der Dichte und der Gleichmäßigkeit der Säulenpackung an sich, aber auch von der Partikelbeschaffenheit (Form, Größe) sowie der Gehäusewandung abhängig [38].

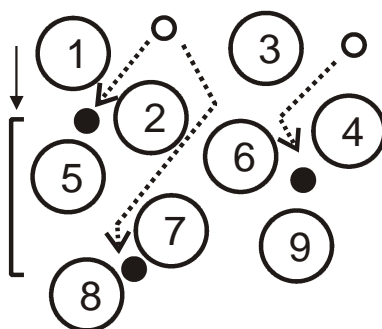


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der Eddy-Diffusion; nach [39].

Die durch den Term „B“ beschriebene Longitudinaldiffusion entlang der Strömungsrichtung der mobilen Phase (s. Abb. 2-7) spielt mit steigender Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase eine immer kleinere Rolle. Für die Chromatographie in flüssiger Phase kann sie aufgrund geringer Diffusionskoeffizienten zumindest bei relativ niedrigen Temperaturen als vernachlässigbar betrachtet werden. In der Gaschromatographie hingegen liefert sie aufgrund der hohen Teilchenbewegung einen großen Beitrag zur Peakverbreiterung.

Wenn die diffundierenden Teilchen auf das Packungsmaterial treffen, müssen sie ihre Richtung ändern. Daher tritt in Gleichung 1-3 (vergleiche Abschnitt 1) der sog. Labyrinthfaktor auf.

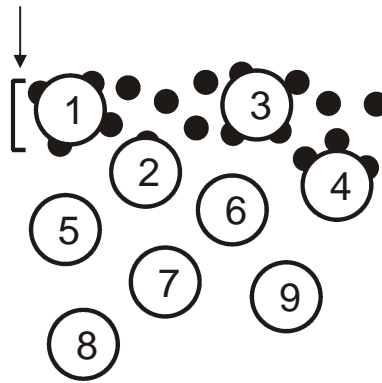


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung der Longitudinaldiffusion; nach [39].

Die Diffusion senkrecht zum Fluss zeigt mit steigender Fließgeschwindigkeit einen größer werdenden Einfluss. Der ihr zugeordnete Term „C“ beschreibt die so genannten Massentransporteffekte. Er besteht aus zwei Komponenten, wie Abbildung 2-8 zeigt.

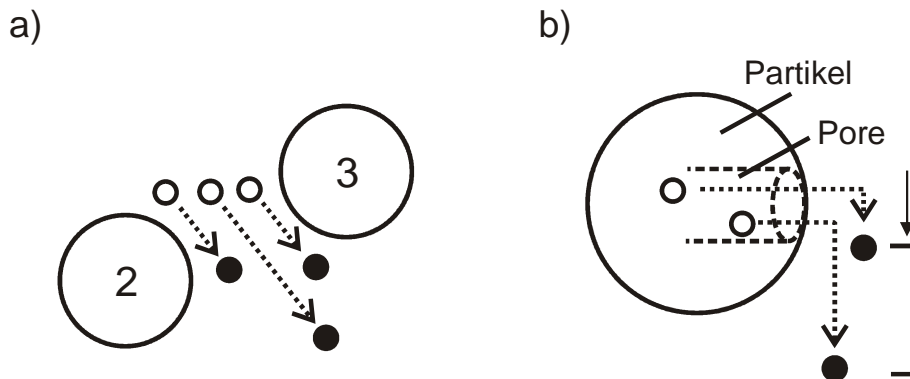


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung des Massentransportes in der mobilen Phase (a) und in der stationären Phase (b); nach [39].

In der flüssigen Phase kommt es durch ein ungleichmäßiges Flussprofil zu einer Verbreiterung der Bande. Wie in Abb. 2-8 a zu sehen ist, bewegen sich Analytmoleküle in der Mitte des Flussprofils schneller, als solche am Rand. Diese Unterschiede werden verstärkt, wenn die Fließgeschwindigkeit erhöht wird. Im rechten Teil der Abbildung ist der Massentransport in der stationären Phase dargestellt. Da sich um die stationäre Phase herum und in ihren Poren ein unbewegter Flüssigkeitsfilm befindet, können die Analytmoleküle nur durch Diffusion zur Grenzfläche gelangen. Je schneller also der Flüssigkeitsstrom in den Partikelzwischenräumen ist, desto größer wird der Abstand zwischen den an der stationären Phase befindlichen Moleküle und den in der mobilen Phase verbliebenen. Das Gleiche gilt für Moleküle mit unterschiedlicher Eindringtiefe in die Poren.

Die Weglängen, welche die Analyten zurücklegen müssen, um von der Oberfläche der stationären Phase wieder in die mobile Phase überzugehen oder von der mobilen zur stationäre Phase zu gelangen, hängen von der Partikelgröße, aber auch von der Partikelform und der Porentiefe ab. Da in den Poren der Fluss stagniert, führen tiefe Poren mit langen Diffusionswegen dazu, dass die Peaks deutlich breiter werden. Demnach sollten kleine Partikel mit flachen Poren oder monolithische Phasen bessere Massentransportwerte zeigen, als Phasen mit großen Partikeln und tiefen Poren.

In Abbildung 2-9 werden die Einflüsse der einzelnen Terme auf die theoretische Bodenhöhe in Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit aufgetragen. In Summe resultiert die blau dargestellte *van-Deemter*-Kurve. Danach ergibt sich eine optimale Fließgeschwindigkeit, bei der die Bodenhöhe minimal ist. Je breiter das Minimum ist, desto breiter können auch die chromatographischen Bedingungen gewählt werden, was für den alltäglichen Einsatz von Vorteil ist, wie es bereits in Abschnitt 1 erläutert worden ist.

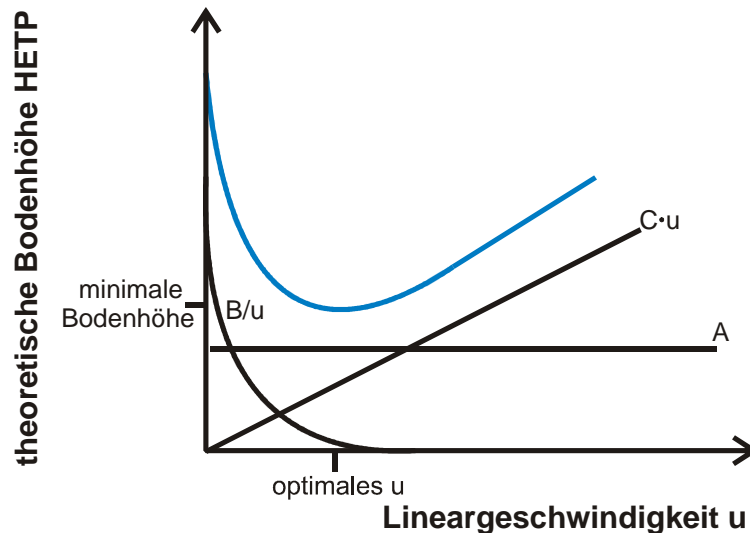


Abbildung 2-9: Einfluss der Terme A, B und C auf die Bodenhöhe einer Säule; nach [10].

Die hier gezeigte resultierende blaue Kurve entspricht allerdings eher der Gaschromatographie als der Flüssigchromatographie, da die Diffusionskoeffizienten der Analyten höher sind, was eine deutliche Einflussnahme des B- und des C-Terms mit sich bringt. In der Flüssigchromatographie ist der Kurvenverlauf flacher und weniger ausgeprägt [19, 40].

Weitere Ansätze, die theoretische Bodenhöhe zu beschreiben stammen beispielsweise von *J. Giddings* und *J. Knox*. Beide Autoren beschäftigen sich besonders mit dem Einfluss der *Eddy*-Diffusion auf die Bandenbreite. So entwickelte *J. Giddings* ein Modell, welches beschreibt, dass die *Eddy*-Diffusion nicht unabhängig von der Fließgeschwindigkeit ist. Er führt dies darauf zurück, dass der zufällig gewählte Weg der Analytmoleküle durch das Packungsbett nicht nur von der Anordnung der Partikel, sondern auch von den unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten beziehungsweise der Inhomogenität der Fließgeschwindigkeit in verschiedenen Zonen der Trennsäule abhängig ist [38, 41, 42, 43]. Abbildung 2-10 zeigt diese Zonen, denen jeweils ein Klasse an Geschwindigkeits-Heterogenitäten zugeordnet ist.

Während der Beitrag der „*trans column*“-Klasse davon abhängt, wie die Packungsdichte entlang der Trennsäule in axialer und in radialer Richtung fluktuiert, wird der Beitrag der „*trans channel*“-Klasse von der radialen Geschwindigkeitsverteilung innerhalb eines einzelnen Kanals bestimmt [44].

Die als „*trans particle*“ bezeichnete Klasse unterscheidet sich insofern von den übrigen vier Klassen, als dass sie unabhängig von der auftretenden Strömung ist, da im Partikel diffusive Prozesse vorherrschen.

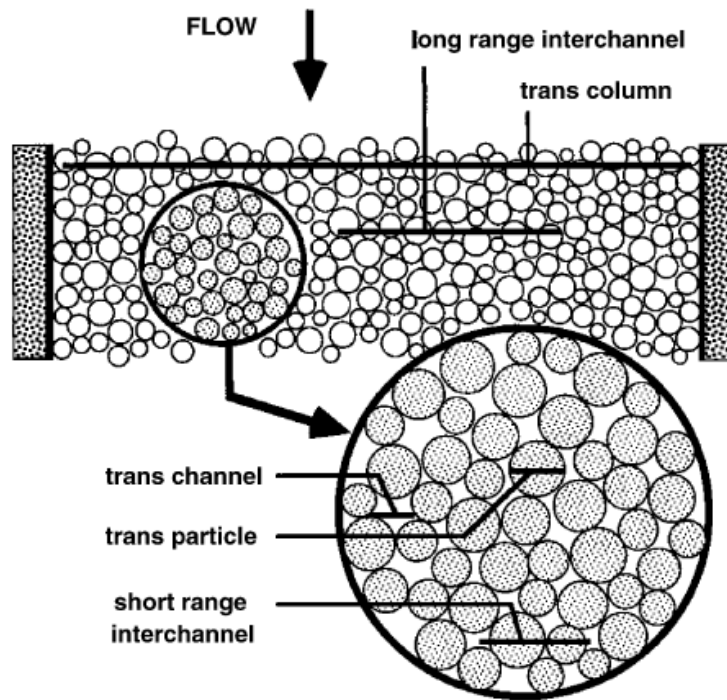


Abbildung 2-10: Darstellung der von *J. Giddings* beschriebenen Klassen von Geschwindigkeits-Heterogenitäten, welche einen Beitrag zur *Eddy*-Diffusion leisten; entnommen aus [42].

Eine häufig angewendete Gleichung, die einen Beitrag der Fließgeschwindigkeit zur *Eddy*-Diffusion berücksichtigt ist die so genannte *Knox*-Gleichung (Gleichung 2-21) [45]:

$$h = A \cdot v^{0,33} + \frac{B}{v} + C \cdot v \quad (\text{Gleichung 2-21})$$

Indem die Bodenhöhe H durch die reduzierte Bodenhöhe h (siehe Gl. 2-13 a) und die Fließgeschwindigkeit durch die reduzierte Fließgeschwindigkeit v (siehe Gl. 2-22) ersetzt werden, wird eine Verknüpfung mit dem Partikeldurchmesser und dem Diffusionskoeffizienten der mobilen Phase erreicht.

$$v = \frac{u_e \cdot d_p}{D_M} \quad (\text{Gleichung 2-22})$$

u_e : Geschwindigkeit der mobilen Phase im Zwischenkornvolumen

Somit lassen sich die Auswirkungen verschiedener experimenteller Parameter auf die Verbreiterung der chromatographischen Banden bzw. die Bodenhöhe und die Trennstufenzahl abschätzen [38, 45].

2.4. Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Schon zu Beginn der Entdeckung und der Weiterentwicklung chromatographischer Verfahren war den Anwendern bewusst, dass die besten Trennungen mit Trennsäulen, die mit sehr kleinen Partikeln gepackt und bei höheren Fließgeschwindigkeiten betrieben werden, erreicht werden würden. Die sehr hohen Staudrücke und die resultierenden ungleichmäßigen Flussraten waren jedoch mit dem damaligen Stand der Technik nicht zu handhaben [16, 33]. Mittlerweile ist es durch die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie technisch möglich, auch Systeme mit hohen Staudrücken zu betreiben und die Eluenten dabei gleichmäßig durch die Trennstrecke zu pressen. Ursprünglich wurde daher auch von „Hochdruckflüssigkeitschromatographie“ gesprochen.

Ein HPLC-System besteht im Allgemeinen aus einer oder mehreren Pumpen, einem Injektionssystem, der (temperierbaren) Trenneinheit, einem Detektor und einem System zum Aufzeichnen oder Speichern der Messungen. Es besteht zusätzlich die Möglichkeit, die Messungen über einen Autosampler vollautomatisch ablaufen zu lassen.

Da ein solches Betriebssystem sehr hohe Durchsatzraten ermöglicht, hat sich die HPLC zu einer der wichtigsten analytischen Methoden entwickelt. Sie wird dabei sowohl analytisch als auch präparativ eingesetzt. Besonders, wenn die Analyten nicht thermisch stabil sind, bietet die HPLC eine Alternative zu spektrometrischen Methoden.

Das Anwendungsfeld ist sehr breit und umfasst unter anderem die Reinheitskontrolle von Produkten, die Arzneimittelanalytik, umweltanalytische Untersuchungen und die Reinigung von Biopolymeren [46].

Als Ausführungsform wird die HPLC mittlerweile für verschiedene chromatographische Methoden verwendet. Die Methoden werden nach der Form der Wechselwirkung zwischen stationärer Phase und Analyt unterteilt. Neben der von *M. Tswett* entwickelten Adsorptionschromatographie zählt auch die durch *A. Martin* und *R. Synge* beschriebene Verteilungschromatographie zu den möglichen Methoden. Daneben gibt es noch einige speziellere Chromatographiearten wie die Ionenaustauschchromatographie, die Ausschlusschromatographie und die Affinitätschromatographie. In den Abschnitten 2.4.1 bis 2.4.4 wird auf die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden eingegangen.

Neben der Unterscheidung, welcher Trennmechanismus zugrunde liegt, kann eine Spezifizierung auch nach der verwendeten Technik vorgenommen werden. Üblicherweise werden Trennsäulen mit Innendurchmessern von 2 mm bis 4,6 mm verwendet. Aber neuere Trends gehen hin zu miniaturisierten Systemen, die sowohl das Untersuchen von Proben mit sehr geringen Probenvolumina als auch hohe Durchsatzraten und vereinfachte Kopplungen an massenspektrometrische Detektoren ermöglichen. Dabei wird beispielsweise zwischen „Mikro“- oder „Kapillar-HPLC“ unterschieden [2]. Auch auf Chips aufgebrachte HPLC-Systeme sind mittlerweile erhältlich. Dabei können nach *U. Tallarek* und *S. Ehlert* auf einem Chip verschiedene Komponenten, die neben der Injektion, dem Transport und der Trennung der Analyten beispielsweise auch eine Probenvorbereitung oder -nachbereitung umfassen können, aufgebracht und quasi ohne Totvolumina zu erzeugen miteinander verbunden

werden. Die kurzen Transportwege führen gegenüber anderen, modularen Systemen zu einer verbesserten Leistung [47].

Eine andere Entwicklungsrichtung geht in den Hochdruckbereich. Bei der in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen *Ultra High Pressure Liquid Chromatography* werden Systeme, die bei mehr als 1000 bar betrieben werden können, verwendet. So kann einerseits der Durchmesser der Packungsmaterialien auf unter 2 μm verringert und andererseits die Fließgeschwindigkeit erhöht werden [17].

2.4.1. *Reversed-Phase-HPLC*

Die ersten untersuchten flüssigchromatographischen Systeme beruhten auf der Adsorption der Analyten an einer polaren stationären Phase und der folgenden Elution durch unpolare mobile Phasen. Daher hat sich für entsprechende Systeme der Begriff „Normalphasen“-HPLC (NP-HPLC) eingebürgert.

Als mögliche Materialien für die stationäre Phase kommen beispielsweise Silikagel oder Aluminiumoxid in Frage. Diese Phasen zeichnen sich dadurch aus, dass sie polare Oberflächengruppen besitzen. Im Falle des Silikagels handelt es sich um so genannte Silanol-Gruppen (Si-OH). Als Eluenten werden unpolare Lösungsmittel wie *n*-Pentan oder *n*-Hexan verwendet. Durch Zugabe von Anteilen an polareren Solventien wie Dichlormethan kann die Polarität der Eluenten bei Bedarf exakt eingestellt werden.

Im Gegensatz dazu stehen die „Umkehrphasen“ (RP, engl.: *Reversed Phase*), welche sehr unpolar sind. Ein Beispiel hierfür sind Copolymerisate aus (Poly-)Styrol und Divinylbenzol. Auch Kieselgele können derart mit langen Kohlenwasserstoffketten funktionalisiert werden, dass sie unpolar werden. Ein Beispiel dafür sind C₁₈-Phasen, bei denen die durch Veretherung angebrachte unpolare Kette 18 C-Atome umfasst. Solche Funktionalisierungen führen dazu, dass die ursprünglich feste stationäre Phase sich nun wie eine Flüssigkeit verhält. In solchen Fällen wird dann von „Verteilungschromatographie“ gesprochen. Das bedeutet, dass der Analyt nicht an der Oberfläche adsorbiert, sondern in den langen Kohlenwasserstoffketten gelöst wird.

Allerdings zeigen C. Horváth und A. Vailaya, dass eine Unterscheidung zwischen Adsorption und Verteilung aus thermodynamischer Sicht für die Trennung von unpolaren Analyten auf Umkehrphasen nicht immer möglich ist. Somit sind Aussagen über die tatsächlich stattfindenden Retentionsmechanismen schwierig [2, 48].

Als Eluenten werden bei der RP-HPLC in der Regel Gemische aus Wasser und einem polaren Lösungsmittel wie beispielsweise Acetonitril oder Methanol verwendet. Gegenüber der NP-HPLC ergibt sich daraus der Vorteil, dass das Zusammenstellen der Eluenten einfacher ist. Während bei der NP-HPLC schon kleinste Verunreinigungen der verwendeten apolaren Lösungsmittel mit Wasser die Elutionskraft drastisch ändern können, ist die Zusammensetzung der polaren Eluenten in der RP-HPLC relativ robust.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die hergestellten, sphärischen Phasen unter Umkehrphasen-Bedingungen untersucht, solange sie noch nicht funktionalisiert waren. Die Beschreibung der erhaltenen Ergebnisse erfolgt in Abschnitt 7.

2.4.2. Ionenchromatographie

Die Ionenchromatographie umfasst mehrere Methoden, denen allen ein auf ionischen Wechselwirkungen basierender Trennmechanismus gemein ist.

Ionenchromatographische Verfahren werden für Umweltanalysen ebenso genutzt wie in der Nahrungsmittelkontrolle oder im klinischen und pharmazeutischen Bereich [49]. Dabei ist neben der Analyse von enthaltenen Komponenten auch die Analytik von verschiedenen Spezies von Interesse. Sollen beispielsweise im Hinblick auf den Verbraucherschutz gesetzliche Höchstwerte von bestimmten Kontaminanten in Lebensmitteln oder Bedarfsgegenständen festgelegt werden, ist eine Unterscheidung der vorliegenden Spezies wünschenswert, da sie sich in ihrer (Human-)Toxizität voneinander unterscheiden können. Im Folgenden sind einige Beispiele aufgeführt:

- Cr^{3+} und Cr^{6+} in Produkten aus gegerbtem Leder [50, 51],
- Hg^{2+} und MeHg^+ in marinen Lebensformen [50, 52],
- Br^+ und BrO_3^- in Trinkwasser [50, 53].

Besonders im Bereich der Trink- und Abwasseranalytik ist die Ionenaustauschchromatographie weit verbreitet, da es durch sie möglich ist, Anionen zu trennen und zu analysieren, was mit klassischen nasschemischen Methoden nur schwierig zu erreichen ist. Für die Kationenanalytik stehen zwar auch verschiedene spektrometrische Methoden zur Verfügung, allerdings erfordern diese einen höheren apparativen Aufwand, als die Ionenchromatographie [15].

Im Folgenden werden die verschiedenen ionenchromatographischen Methoden kurz beschrieben:

Mittels der „Ionenausschlusschromatographie“ (IEC, engl.: *Ion Exclusion Chromatography*) gelingt vor allem die Trennung von schwachen organischen Säuren, die in wässriger Lösung nur teilweise deprotoniert werden.

Als stationäre Phase für eine solche Analyse werden vollständig sulfonierte Austauscher eingesetzt. Diese liegen in wässriger Lösung teilweise dissoziiert vor und sind gleichzeitig von einer Hydrathülle umgeben. Modellhaft wird diese durch die teilweise dissoziierten Sulfonsäuregruppen negativ geladene Hülle einer Membran gleichgesetzt. Die als „Donnan-Membran“ bezeichnete Hülle stellt eine Barriere für andere negativ geladene Teilchen dar. In ihrer undissoziierten Form können beispielsweise Carbonsäuren die Membran durchdringen und mit der stationären Phase wechselwirken. In der deprotonierten Form hingegen werden die Analyten von der Donnan-Membran abgestoßen und verbleiben in der mobilen Phase. Dieser Vorgang wird „Donnan-Ausschluss“ genannt.

Die Trennung der Analyten erfolgt somit einerseits über den von der Säurestärke abhängigen Ausschluss und andererseits über die Wechselwirkung der nicht dissoziierten Analyten mit der stationären Phase.

Bei der Ionenpaarchromatographie (IPC, engl.: *Ion Pair Chromatography*) wird eine unpolare stationäre Phase eingesetzt. Um trotzdem eine Wechselwirkung mit ionischen Analyten zu ermöglichen, wird ein tensidisches „Ionenpaarbildungsreagenz“ zugesetzt. Dieses Reagenz kann auf der einen Molekülseite durch elektrostatische Wechselwirkungen mit den Analytionen wechselwirken, so dass sich Paare bilden. Gleichzeitig kann der andere, hydrophobe Molekülteil mit der unpolaren stationären Phase in Wechselwirkung treten. Die Paarbildung kann entweder schon in der mobilen Phase geschehen oder mit bereits auf der stationären Phase adsorbierten Tensidmolekülen.

Die Trennung ergibt sich dann zum Einen aus den unterschiedlichen Paarbildungskonstanten und zum Anderen aus dem unterschiedlichen Adsorptionsverhalten an der stationären Phase.

Eine dritte ionenchromatographische Methode stellt die Ionenaustauschchromatographie, allgemein als „IC“ bezeichnet dar. Da dies die Methode ist, die zur Untersuchung der hergestellten Polymerphasen diente, wird sie im folgenden Teilabschnitt separat erläutert.

2.4.3. Ionenaustauschchromatographie

C. Lucy beschreibt in seinem *Review* die Entwicklung der Ionenaustauschchromatographie [46]:

Das Phänomen des Ionenaustausches ist demnach schon seit Tausenden von Jahren bekannt und wurde auch schon relativ früh zur Aufbereitung verunreinigter Wässer genutzt. Das Verständnis der theoretischen Hintergründe hingegen folgte erst im 19. Jahrhundert. Beispielsweise kam J. Way nach einer Reihe von systematischen Untersuchungen zu der Erkenntnis, dass eine bestimmte Anzahl von Ionen einer Sorte durch eine bestimmte Anzahl von Ionen einer anderen Sorte ausgetauscht wird. Dabei stellte er auch fest, dass der Austausch für verschiedene Ionen unterschiedlich schnell stattfand. Er kam außerdem zu dem Schluss, dass der Mechanismus des Ionenaustausches sich von dem der Adsorption unterscheiden müsse [46].

Eine analytische Anwendung des Ionenaustausches fand ab dem 20. Jahrhundert statt. Neben den zunächst verwendeten anorganischen stationären Phasen wurden nun auch organische entwickelt. Ab 1942 durch das „*Manhattan Project*“, welches der Entwicklung von Nuklearwaffen dienen sollte, vorangetrieben, entwickelte sich ein breites Anwendungsspektrum für die Ionenaustauschchromatographie [46].

Die Entwicklung der HPLC als Ausführungsform ermöglichte schließlich schnelle Trennungen mit kontinuierlicher Datenerfassung, die der heutigen Arbeit in Routine-Laboratorien entsprechen [46]. Eine weitere wichtige Entwicklung stellten Bauteile aus Polyetheretherketon (PEEK) dar, die gegenüber den salzhaltigen IC-Eluenten inert sind.

Anfangs stellte die Detektion der ionischen Analyten ein Problem dar. Im Gegensatz zur UV/VIS-Aktivität ist die Leitfähigkeit eine universelle Eigenschaft aller Ionen. Daher ist eine Detektion über die Leitfähigkeit ideal. Da jedoch auch die verwendeten Eluenten ionische Komponenten enthalten, liegt eine hohe Grundleitfähigkeit vor, die die Empfindlichkeit der Detektion stark vermindert.

1975 stellten *H. Small*, *T. Stevens* und *W. Bauman* eine Methode vor, die Grundleitfähigkeit des Eluenten zu unterdrücken und gleichzeitig die Leitfähigkeit der Analyten zu verstärken. Damit machten sie es möglich, die Ionenchromatographie großflächig als Analysenmethode einzusetzen. Diese Suppressionstechnik wird in Abschnitt 2.4.5 näher erläutert [54].

Nachteilig an der Verwendung eines Suppressors sind einerseits auftretende Regenerationszeiten, andererseits führen die zusätzliche Wegstrecke und das Innenvolumen des Suppressors zu einer Verbreiterung der Analyt-Peaks. Eine Alternative zu suppressierten Messungen bietet die „Einsäulentechnik“, die 1979 von *G. Schmuckler et al.* vorgestellt wurde. Dabei wird eine stationäre Phase mit geringer Austauschkapazität eingesetzt, so dass ein entsprechend verdünnter Eluent verwendet werden kann. Als Eluenten können aromatische organische Säuren wie Weinsäure, *p*-Hydroxybenzoesäure oder Phthalsäure eingesetzt werden, da sie nur eine geringe Leitfähigkeit zeigen. Somit kann die Detektion der Analyten direkt mittels Leitfähigkeitsdetektion erfolgen [55].

Eine für die Anionenchromatographie vorteilhafte Entwicklung sind so genannte Eluent-Generatoren, wie *C. Lucy* und *P. Haddad* sie in ihren Übersichtsartikeln beschreiben [46, 56]. Mit ihnen können Hydroxid-Eluenten *in situ* elektrochemisch hergestellt werden. Dadurch gelingt einerseits eine genauere Einstellung der Ionenkonzentration als es durch das Einwiegen der einzelnen Komponenten oder durch ein volumetrisches Ansetzen möglich ist, andererseits wird eine hohe Reinheit des Eluenten gewährleistet, da bei diesem Herstellungsverfahren weder durch die sonst üblicherweise verwendeten Salze noch durch die Luft Verunreinigungen in den Eluenten gelangen. Außerdem besteht durch die parallel zur Messung stattfindende Eluentherstellung die Möglichkeit, auch mit einem einfachen HPLC-System Gradienten zu erzeugen, ohne dass weitere Pumpen benötigt werden.

Aktuelle Trends in der Ionenaustauschchromatographie gehen ebenfalls zu miniaturisierten Systemen, mit denen Trennungen im unteren Minuten- oder gar Sekundenbereich möglich sind. Dafür können beispielsweise Kapillarsäulen verwendet werden. In Abbildung 2-11 ist die Trennung von sieben Anionen innerhalb von 2 Minuten dargestellt, wie *C. Lucy* und *S. Pelletier* sie beschrieben haben. Ihr Ansatz zur Verringerung der Retentionszeiten ist die Verwendung von sehr kurzen Trennstrecken, die mit kleinen Partikeln gepackt sind. Durch die Verwendung von Suppressoren mit kleinen Innenvolumina konnten bandenverbreiternde Effekte außerhalb der Trennstrecke minimiert werden, so dass Bodenzahlen von 180.000 pro Meter erreicht wurden [49].

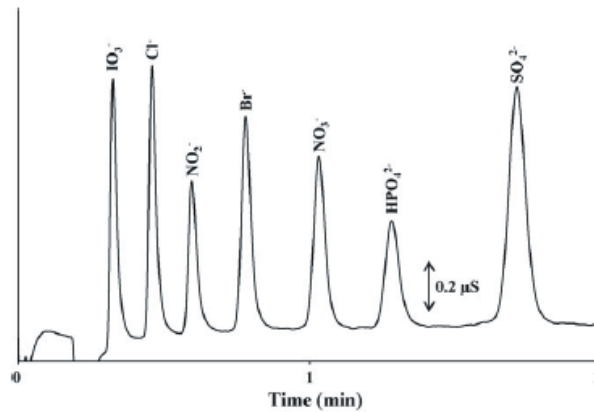


Abbildung 2-11: Trennung von Anionen; Packungsmaterial: Zorbax Extend-C18 1,8 μm (Agilent Technologies, Palo Alto, USA) mit Didodecyldimethylammoniumbromid (DDAB) funktionalisiert; Säulenlänge: 20 mm; Eluent: 4-Hydroxybenzoesäure 2,5 mmol/l; pH: 10,0; Flussrate: 1,0 ml/min; entnommen aus [49].

Ausgehend von diesen Ergebnissen, kürzten die Autoren die Trennstrecke auf 13 mm und erhielten so das Chromatogramm aus Abbildung 2-12, worin eine qualitative Trennung der Anionen innerhalb von nur 45 Sekunden erreicht wird.

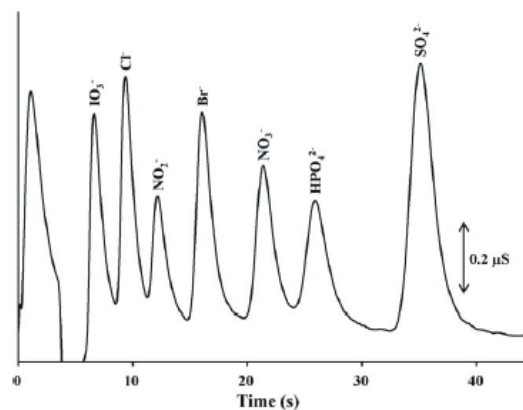


Abbildung 2-12: Trennung von Anionen; Packungsmaterial: Zorbax Extend-C18 1,8 μm (Agilent Technologies, Palo Alto, USA) mit DDAB funktionalisiert; Säulenlänge: 13 mm; Eluent: 4-Hydroxybenzoesäure 2,5 mmol/l; pH: 10,1; Flussrate: 2,0 ml/min; entnommen aus [49].

Ein anderer Ansatz, miniaturisierte Systeme mit sehr schnellen Trennungen zu verwirklichen, ist die Verwendung von monolithischen Phasen bei sehr hohen Flussraten. *F. Svec* führt verschiedene, kommerziell erhältliche monolithische Phasen auf [57]. Allerdings zeigen für kleine Ionen nach *P. Haddad et al.* noch Partikel bessere Trennleistungen, da sie höhere Austauschkapazitäten aufweisen [25]. Die Entwicklung weiterer geeigneter monolithischer Phasen wird jedoch vorangetrieben. In Abbildung 2-13 ist die von *C. Lucy* und *P. Hatsis* durchgeführte schnelle Trennung von sieben anorganischen Anionen bei einer Flussrate von 10 Millilitern pro Minute und einem resultierenden Staudruck von ca. 11 MPa gezeigt [58].

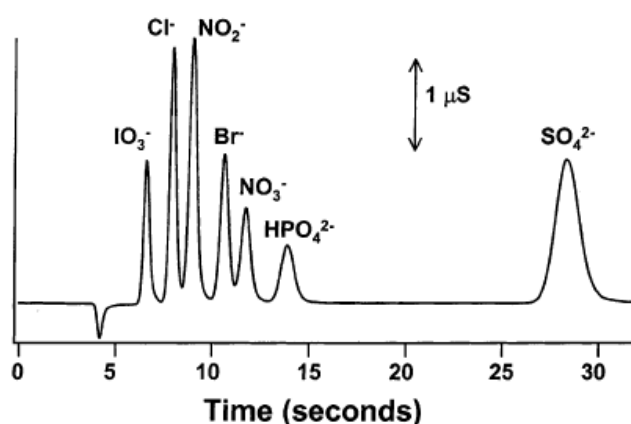


Abbildung 2-13: Trennung von Anionen auf einer monolithischen Säule; Packungsmaterial: Chromolith Speed ROD RP-18e (Merck KGaA, Darmstadt) mit DDAB funktionalisiert; Säulenmaße: 4,6 mm (I.D.) x 50 mm; Eluent: 6 mmol/l *o*-Cyanophenol; pH: 7,0; Flussrate: 10 ml/min; suppressierte Leitfähigkeitsmessung; entnommen aus [58].

Wie bereits beschrieben machen vor allem die Möglichkeit der Kopplung solcher Systeme mit Massenspektrometern, sowie der geringe Verbrauch an Probe und Eluent bzw. die geringe Mengen an anfallendem Abfall eine System-Miniaturisierung für Anwender attraktiv. Gleichzeitig ermöglicht die Miniaturisierung einen hohen Probendurchsatz, was vor allem in der klinischen Analytik von Vorteil ist [59].

Auch zweidimensionale IC-Systeme, die es ermöglichen, gering konzentrierte Analyten neben stark konzentrierten Matrixkomponenten zu bestimmen, sind für viele Anwendungen von Interesse [59].

Neben der Ausstattung änderten sich im Laufe der Zeit auch die eingesetzten stationären Phasen [55, 59]. An dieser Stelle soll jedoch nur kurz darauf eingegangen werden, da sich Abschnitt 3 ausführlich mit diesem Thema beschäftigt.

Beispielsweise gibt es mittlerweile verschiedene Basismaterialien, aus denen die Phasen hergestellt werden können. Da die in der NP-HPLC weit verbreiteten Silikagelphasen nicht pH-stabil sind, wurden verschiedene polymerbasierte Phasen für die Ionenchromatographie entwickelt. Neben Methacrylaten sind heute vor allem Phasen auf Polystyrolbasis verbreitet. Diese Phasen sind mit geeigneten Reagenzien quervernetzt und somit nicht nur druckstabil, sondern sie können auch mit organischen Zusätzen im Eluenten betrieben werden, ohne sich aufzulösen oder ein ausgeprägtes Quellverhalten zu zeigen.

Eine weitere Veränderung fand in der Größe der verwendeten Partikel statt. Wurden anfänglich Partikel mit Durchmessern von ca. $40 \mu\text{m}$ genutzt, sind es heute überwiegend Partikel mit Durchmessern um $5 \mu\text{m}$ und der Trend für immer schnellere und effizientere Trennungen geht zu Partikeldurchmessern von unter $2 \mu\text{m}$.

Auch die Beschaffenheit dieser Partikel änderte sich. Unporöse Partikel bieten den Vorteil einer oberflächennahen Funktionalisierung mit kurzen Transportwegen. Aber ihre Austauschkapazitäten sind entsprechend gering. Makroporöse Partikel hingegen bieten eine viel größere funktionalisierbare Oberfläche. Agglomerierte Austauscher, wie unter Abschnitt 3.1.1 beschrieben, vereinen beide Konzepte.

Um die Durchlässigkeit zu erhöhen, wurden Partikel mit großen Durchflusssporen hergestellt.

Alternativ werden mittlerweile auch monolithische Phasen eingesetzt.

Durch fortwährende Entwicklungen im technischen sowie im chemischen Bereich erweiterte sich das Anwendungsspektrum der IC. Mittlerweile ist diese Methode nicht nur auf anorganische Ionen beschränkt, sondern es ist auch möglich, eine Reihe von organischen Analyten, zu denen auch Aminosäuren und Proteine zählen, zu untersuchen. Da außerdem die verwendeten Eluenten im Gegensatz zu den in der NP- und in der RP-HPLC eingesetzten Lösungsmitteln deutlich weniger umweltbelastend und zudem kostengünstiger sind, wird die IC eine immer wichtigere analytische Methode [59].

Mit der Ionenaustauschchromatographie können prinzipiell die gleichen Analyten getrennt werden wie mit der Ionenpaarchromatographie. Allerdings wechselwirken die Analytionen hier mit funktionellen Gruppen, die (kovalent) auf der stationären Phase gebunden sind. Bei diesen Gruppen handelt es sich um geladene Funktionen, die verschiedene Gegenionen aufnehmen und reversibel gegeneinander austauschen können. Die Art und die Anzahl dieser Austauschfunktionen charakterisieren eine stationäre Phase. Je mehr Austauschfunktionen vorhanden sind, desto höher ist die Ionenaustauschkapazität des Materials.

Die funktionalisierten Phasen werden als „Ionenaustauscher“ bezeichnet. Es können sowohl Anionen- als auch Kationenaustauscher hergestellt werden. Und auch zwitterionische Phasen wurden mittlerweile entwickelt.

Grundsätzlich wird zwischen starken und schwachen Austauschern unterschieden. In der Kationenchromatographie wird dabei von „schwach sauren“ und „stark sauren“, in der Anionenchromatographie von „schwach basischen“ und „stark basischen“ Austauschern gesprochen. Für schwache Austauschgruppen zeigt sich eine Abhängigkeit der Austauschkapazität vom pH-Wert des Eluenten. Er bestimmt, ob die Gruppen in deprotonierter oder in protonierter Form vorliegen. Starke Austauschergruppen liegen hingegen im gesamten pH-Bereich in derselben Protonierungsform vor.

Beispiele für funktionelle Gruppen sind in Tabelle 2-1 dargestellt.

Tabelle 2-1: Beispiele für verschiedene Austauschergruppen in der Ionenaustauschchromatographie.

Austauschertyp	stark	schwach
Kationenaustauscher	Sulfonsäure-Gruppen ($-\text{SO}_3\text{H}$) pK _s -Werte <1 [60] Phosphorsäure-Gruppen ($-\text{OPO}(\text{OH})_2$) [61] Säurestärke zwischen der von Sulfonsäure- und Carbonsäuregruppen	Carboxy-Gruppen ($-\text{COOH}$) pK _s -Werte von 4-6 [60] Hydroxy-Gruppen ($-\text{OH}$) pK _s -Werte von 9-10 (-Ph-OH auf PS/DVB) [60]
Anionenaustauscher	quartäre Amino-Gruppen ($\text{R}-\text{NR}_3^+$) pK _s -Werte >13 [62]	primäre und sekundäre Amine pK _s -Werte 8-10 [62] tertiäre Amine
zwitterionische Austauscher [10]	($-\text{SO}_3\text{H}$) und ($\text{R}-\text{NR}_3^+$) Sulfobetaine inverse Sulfobetaine (s. Abb. 2-14)	

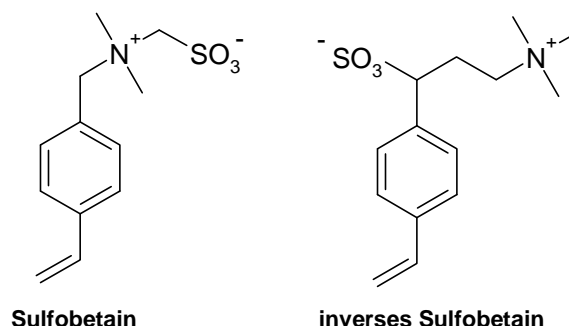


Abbildung 2-14: Beispiele für zwitterionische Austauscher des Sulfobetain-Typs und des inversen Sulfobetain-Typs; nach [10].

Der Austauschprozess

Der Trennmechanismus der Ionenaustauschchromatographie beruht auf einem Austausch zwischen den Ionen in der mobilen Phase und den am Trägermaterial gebundenen ionischen Austauschergruppen. In der Nähe dieser funktionellen Gruppen befindet sich immer ein Gegenion aus der mobilen Phase, so dass die Elektroneutralität von außen betrachtet eingehalten wird. Die Trennung kommt zustande, indem die Analytionen mit diesen Gegenionen um die einzelnen Austauschergruppen, mit denen sie in Wechselwirkung treten können, konkurrieren. Diese gleichionische Verdrängung verläuft wie in Abbildung 2-14 für einen anionischen Analyten dargestellt. Entscheidend sind dabei die unterschiedlichen Affinitäten von Analytion (A^-) und Elution (E^-) zur stationären Phase.

Da immer ein Ladungsausgleich gewährleistet sein muss, werden für ein formal zweiwertiges Analytion zwei formal einwertige Gegenionen ausgetauscht, wie es im rechten Teil von Abbildung 2-15 dargestellt ist.

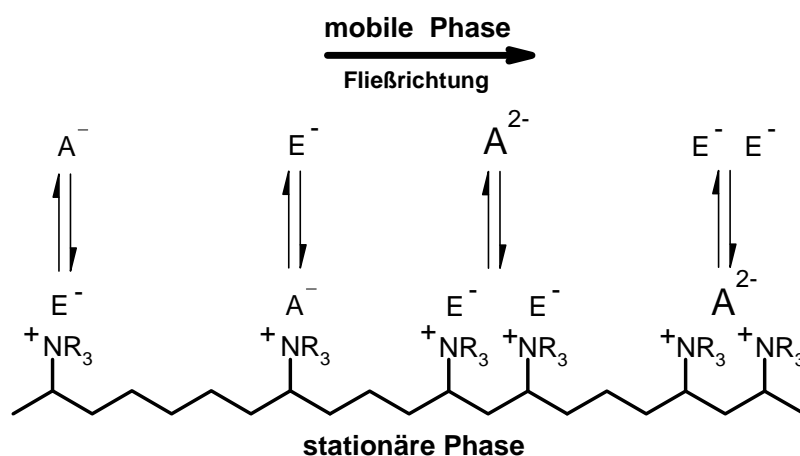


Abbildung 2-15: Mechanismus der gleichionischen Verdrängung in der Anionenchromatographie; nach [15].

Wie stark ein Analytion retardiert wird, hängt von seiner effektiven Ladung ab. Diese wird beispielsweise durch die Größe der gebildeten Hydrathülle bestimmt.

2.4.4. Größenausschlusschromatographie

Bei der Größenausschlusschromatographie (SEC, engl.: *Size Exclusion Chromatography*) handelt es sich ebenfalls um ein flüssigchromatographisches Verfahren. Es dient der Trennung verschieden großer Stoffe. Dabei wird angenommen, dass Moleküle einer bestimmten Molmasse knäuelartige Strukturen einer bestimmten Größe ausbilden.

Im Unterschied zu den anderen bisher betrachteten chromatographischen Verfahren findet die Trennung hier nicht aufgrund von Wechselwirkungen mit der stationären Phase statt. Das Trennprinzip basiert vielmehr auf einem sterischen Ausschluss bzw. auf einer Art siebender Wirkung der Poren der stationären Phase. Der linke Teil von Abbildung 2-16 soll dies verdeutlichen.

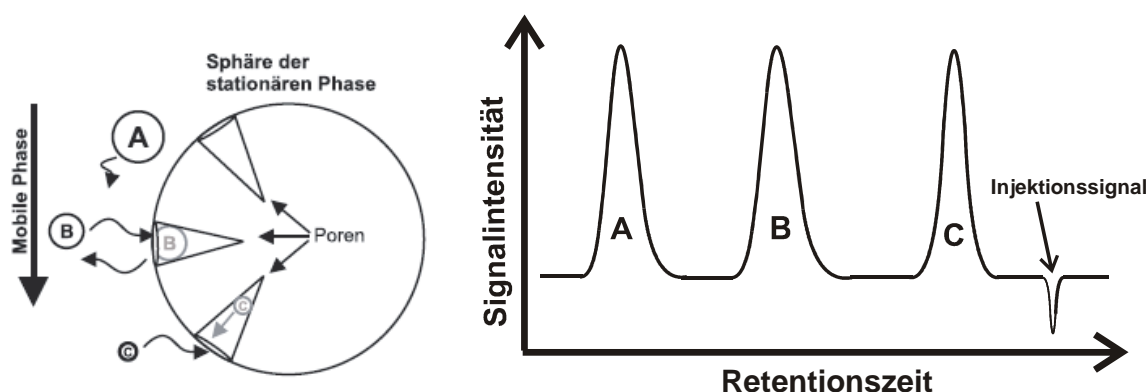


Abbildung 2-16: links: Schematische Darstellung des Trennmechanismus in der SEC; entnommen aus [5]; rechts: Schematische Darstellung des resultierenden Chromatogrammes; nach [5].

Je größer ein Analyt ist, desto weniger tief kann er in die Poren der stationären Phase eindringen. Er verbleibt also weniger lang auf der Trennstrecke als kleinere Analyten, die tiefer in die Poren eindringen können. Es resultiert das im rechten Teil der Abbildung gezeigte Chromatogramm. Die größten Analyten (A) zeigen die kürzesten Elutionszeiten bzw. die kleinsten Elutionsvolumina und die kleinsten Analyten (C) bleiben am längsten auf der Trennstrecke.

Unter der Voraussetzung, dass keinerlei andere Wechselwirkungen der Analyten mit der stationären Phase auftreten, erscheint das Injektionssignal, welches durch den mit der Probe injizierten Eluenten hervorgerufen wird, als letztes im Chromatogramm. Es wird als Totvolumen V_M bezeichnet. Da keine Retention im eigentlichen Sinne stattfindet, wird an Stelle von Retentionszeiten bzw. -volumina bei der SEC von Elutionszeiten t_E bzw. von Elutionsvolumina V_E gesprochen.

Um eine Kalibrierkurve für eine verwendete Säule zu erhalten, werden die Molmassen der Kalibrationsstandards logarithmisch gegen die Elutionsvolumina aufgetragen. Eine lineare Kurve, wie in Abb. 2-17 gezeigt, ergibt sich allerdings nur dann, wenn auch eine enge Porengrößenverteilung in der stationären Phase vorliegt.

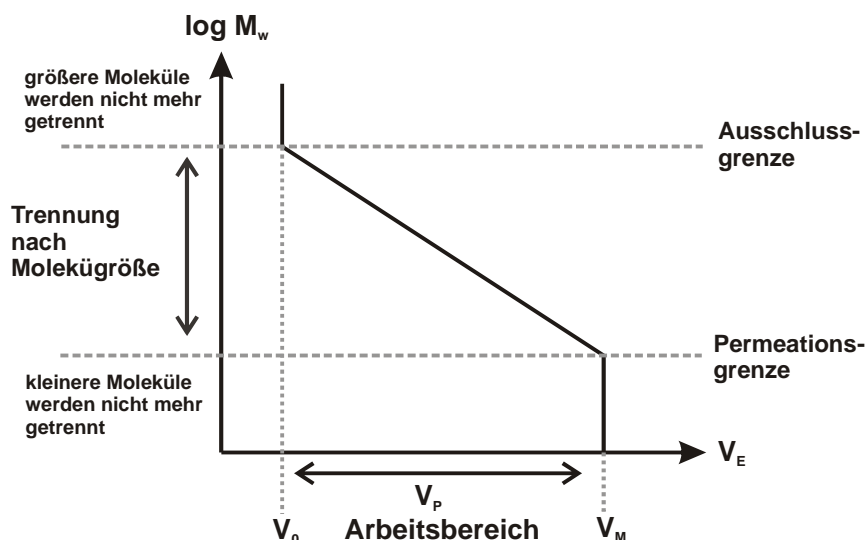


Abbildung 2-17: Idealisierte Kalibrierkurve einer Größenausschlusschromatographischen Messreihe; nach [5].

Bei der Kalibration müssen verschiedene Aspekte beachtet werden:

Die verwendeten Kalibrationsstandards sollten betreffend der Molmassen und der Molekülart möglichst ähnlich zu den zu untersuchenden Analyten sein. So werden Fehler vermieden, da die Molekülmasse nicht direkt mit der resultierenden Knäuelgröße verknüpft werden kann. Außerdem sind die gebildeten Knäuel nicht starr, sondern können sich verformen, um in Poren mit engen Durchmessern zu gelangen [63].

Sowohl für die Kalibration als auch für die Probenmessung muss dasselbe Lösungsmittel verwendet werden, da Analyten in verschiedenen Lösungsmitteln ein unterschiedliches Quellverhalten zeigen können. Weiterhin muss beachtet werden, dass in der Regel weder die Kalibrationsstandards noch die Analyten als Einzelmassen vorliegen, sondern jeweils eine Größenverteilungen aufweisen [4].

Molekülen wie Komponente „A“ in Abbildung 2-16, die so groß sind, dass sie nicht in die Poren eindringen können, bleibt nur das Zwischenkornvolumen V_0 , um sich darin aufzuhalten und die Trennstrecke zu passieren. Da im Zwischenkornvolumen keine Trennung verschieden großer Spezies stattfinden kann, markiert die Ausschlussgrenze den oberen Massenbereich der für die Trennsäule geeigneten Analyten. Die Permeationsgrenze zeigt, bis zu welcher unteren Massengrenze Analyten voneinander trennbar sind. Idealerweise sollten die Eluentmoleküle die kleinsten in der Lösung befindlichen Moleküle sein. Der Arbeitsbereich befindet sich zwischen diesen Grenzen und wird durch das Porenvolumen V_P wiedergegeben.

Die SEC kann sowohl wässrig als auch nicht-wässrig durchgeführt werden. Tetrahydrofuran ist ein typischer Eluent für die nicht-wässrige Anwendung, da beispielsweise Polystyrole darin löslich sind.

Als stationäre Phase müssen Materialien verwendet werden, die eine definierte poröse Struktur haben. Neben anorganischen Phasen auf Basis modifizierter Silikagele können nach *H. Barth et al.* auch organische Phasen verwendet werden. Dazu zählen beispielsweise Agarose- und Zellulose-Phasen, aber auch Polyvinylalkohole und PS/DVB [64].

Das mögliche Analytenspektrum ist breit und umfasst neben synthetischen Polymeren auch Proteine, Fette und Nukleinsäuren [64].

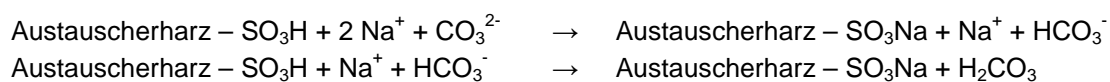
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die hergestellten Saatlatices mittels der Größenausschlusschromatographie untersucht. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 5.2.5 aufgeführt.

Neben der in den letzten Absätzen beschriebenen Verfahrensweise kann auch eine inverse Durchführung von größenausschlusschromatographischen Messungen stattfinden. Dabei werden keine stationäre Phasen mit bekannter Porengröße eingesetzt, um Gemische aus verschiedenen großen Analyten zu trennen oder um die Größenverteilung von Polymerproben zu analysieren, sondern es werden Polymergemische bekannter Zusammensetzung zum Charakterisieren der Porenstruktur einer unbekannten stationären Phase genutzt [65]. Der Vorteil gegenüber anderen Methoden zur Porositätsbestimmung, wie sie in Abschnitt 4.4.2 beschrieben werden, liegt einerseits im geringen technischen Aufwand und andererseits in der Ähnlichkeit des Verfahrens zur späteren Verwendung des Materials als stationäre Phase. Daher wurde die inverse Größenausschlusschromatographie dafür verwendet, die noch nicht funktionalisierten sphärischen Phasen, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt worden sind, auf ihre Porosität hin zu untersuchen. Die theoretischen Hintergründe werden in Abschnitt 4.4.2 beschrieben.

2.4.5. Suppressierte Leitfähigkeitsdetektion

Ionen lassen sich aufgrund ihrer Ladung gut durch Leitfähigkeitsdetektion analysieren. Da allerdings, wie schon in Abschnitt 2.4.3 beschrieben, auch die Eluenten leitfähig sind, empfiehlt es sich, einen Suppressor in das System einzubringen. Dieser vermindert die Grundleitfähigkeit der mobilen Phase und erhöht gleichzeitig die Leitfähigkeit der Analyten. Der grundlegende Mechanismus wird durch die folgenden Reaktionsgleichungen dargestellt. Für die Anionenchromatographie wird im Suppressor ein Kationen austauschendes Harz verwendet.

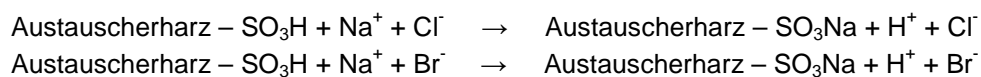
Verminderung der Leitfähigkeit des Carbonat-Eluenten:



Zunächst werden am Austauscherharz die Protonen gegen die in der mobilen Phase vorliegenden Natriumionen ausgetauscht. Die dabei entstehende Kohlensäure dissoziiert aufgrund ihres relativ hohen pK_s -Wertes nur wenig bzw. liegt teilweise in Form ihres Anhydrids und Wasser vor, wodurch die Leitfähigkeit stark vermindert wird.

Auch bei den Analyten findet ein Austauschen ihres Gegenions durch ein Proton statt, wie die nächste Gleichung zeigt.

Verstärken der Leitfähigkeit der Analyten:



Da die Grenzleitfähigkeit von Protonen in wässriger Lösung mit $350 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$ aufgrund des *Grotthus*-Mechanismus gegenüber der von beispielsweise Natriumionen ($50 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$) deutlich erhöht ist, wird die Detektion insgesamt empfindlicher [66].

Wie schon erwähnt, wurde die Suppressortechnik 1975 von *H. Small*, *T. Steven* und *W. Baumann* in Form einer so genannten „*eluant stripper column*“ eingeführt. Mittlerweile gibt es verschiedene Suppressorsysteme, die im Folgenden beschrieben werden [31, 54, 67]. Es gibt Festphasen- und Membran-Suppressoren sowie elektrochemische Suppressoren:

Säulenförmige Suppressoren, die mit einem Ionenaustauscher gepackt sind, stellen die älteste Form dar. Da die feste Phase immer wieder regeneriert werden muss, wurden Systeme entwickelt, bei denen mehrere Säulen parallel vorliegen und abwechselnd zur Messung eingesetzt und wieder regeneriert werden können.

Für die vorliegende Arbeit wurde ein Suppressor verwendet, der aus drei mit Kationenaustauschern gepackten Säulen bestand. So konnte immer eine Säule in der laufenden Messung verwendet werden, während eine zweite Säule durch verdünnte Schwefelsäure regeneriert und die dritte mit Wasser gespült wurde. Da somit für jede neue Messung eine frisch regenerierte Suppressorsäule verwendet werden konnte, entstanden keine Ausfallzeiten.

Einen anderen Suppressortyp stellen Hohlfasermembran-Suppressoren dar. Das Austauscherharz wird hier durch eine Membran ersetzt. Je nach Funktionalisierung lassen diese Membranen entweder nur Anionen oder nur Kationen durch. Durch die röhrenförmigen Membranen fließt innen der Eluent mit den Ionen, die ausgetauscht werden sollen, während auf der Außenseite die Regenerations-Lösung, die entweder Protonen oder Hydroxid-Ionen enthält, in gegenläufiger Richtung vorbeiströmt.

Eine weiterentwickelte Form stellen Mikromembran-Suppressoren dar, die nicht röhren- sondern schichtförmig aufgebaut sind.

Elektrochemische Suppressoren enthalten ebenfalls Austauschermembranen. Allerdings werden diese nicht von Säuren oder Laugen, sondern von Wasser umspült. Durch Elektrolyse werden daraus Wasserstoff- oder Hydroxid-Ionen erzeugt, die dann zum Ionenaustausch verwendet werden.

2.4.6. UV-Detektion

Als Detektionsverfahren in der HPLC bietet sich die Detektion ultravioletter (UV) Strahlung an, wenn Analyten verwendet werden, die eine entsprechende Absorption zeigen.

UV-Detektoren zeigen im Allgemeinen einen großen linearen Bereich und sind gegenüber Temperaturschwankungen weniger empfindlich als andere Detektoren. Ein weiterer Vorteil ist, dass sie auch bei Gradientenelution einsetzbar sind [2].

Wird der Eluent so gewählt, dass er bei der eingestellten Wellenlänge kein Licht absorbiert, können hohe Empfindlichkeiten erreicht werden. Die Detektion kann allerdings auch invers durchgeführt werden, wenn die mobile Phase im eingestellten Bereich absorbiert, die Analyten aber nicht.

Die Probenmoleküle, die in der vorliegenden Arbeit für die HPLC- und die SEC-Experimente verwendet wurden, beinhalten aromatische Systeme, die relativ hohe Extinktionskoeffizienten aufweisen. Bei einer Wellenlänge von 254 nm lassen sie sich gut detektieren.

Auch für einige der ionenaustauschchromatographischen Messungen wurde ein UV-Detektor verwendet. Nach *R. Williams* absorbiert Chlorid Licht bei einer Wellenlänge von 192 nm. Die Absorptionsmaxima für Iodat und für Bromid werden bei 195 nm angegeben [68]. Da in diesem Bereich allerdings auch die Hydroxid-Ionen des Eluenten absorbieren, musste für die Messungen auf 200 nm ausgewichen werden [69]. Daher war in diesen Messreihen eine Detektion von Chlorid ohne Leitfähigkeitsdetektion nicht möglich, weil dieser Analyt ein sehr schmales Absorptionsspektrum aufweist.

2.5. Apparativer Aufbau der verwendeten flüssigchromatographischen Verfahren

In diesem Teilabschnitt werden die apparativen Aufbauten der verwendeten chromatographischen Verfahren schematisch dargestellt und erläutert.

Die Angaben zu den einzelnen Messverläufen, wie Flussraten, verwendete Analyten und Eluenten sind entweder direkt in den jeweiligen Abschnitten des Ergebnisteils (5 bis 8) oder im Experimentellen Teil (Abschnitt 11) angegeben.

2.5.1. Aufbau der Apparatur für die RP-HPLC

Die modulare Anlage zur Durchführung der Messungen unter *Reversed-Phase*-Bedingungen ist in Abbildung 2-18 schematisch dargestellt.

Der zunächst im Ultraschallbad entgaste Eluent wurde vom Eluentgefäß aus zusätzlich durch einen Entgaser geleitet, weil sonst bei Messungen mit Trennsäulen, welche hohe Staudrücke zeigten, Luftblasen entstanden.

Bei der Pumpe handelte es sich um eine binäre Gradientenpumpe. Da bei der verwendeten Messmethodik jedoch kein Gradient benötigt wurde, wurde nur eine Hälfte der Pumpe genutzt. Von der Pumpe aus wurde der Eluent durch einen Pulsationsdämpfer zum Injektionsventil geführt. Es wurden Flussraten im Bereich von 0,1 ml bis 1,1 ml eingestellt.

Die Probenaufgabe erfolgte automatisch über einen Autosampler. Als Injektionsventil wurde ein 6-Wege-Ventil verwendet. Das Probevolumen konnte innerhalb eines vorgegebenen Bereiches frei gewählt werden und wurde auf 5 µl eingestellt.

Bevor der Eluent die Trennsäule passierte, wurde er in einem lamellenartigen System aus beheizten Platten auf die vorgegebene Temperatur von 318 K erwärmt. Auch die Trennsäule befand sich zwischen den Platten und wurde so auf 318 K thermostatisiert.

Zur Detektion wurde ein UV-Detektor bei einer Wellenlänge von 254 nm verwendet.

Um Druckschwankungen erkennen zu können, wurde der Druck parallel zu den laufenden Messungen aufgezeichnet.

Zum Auswerten der Daten wurde das Programm „ChemStation for LC Systems“ der Firma Agilent verwendet.

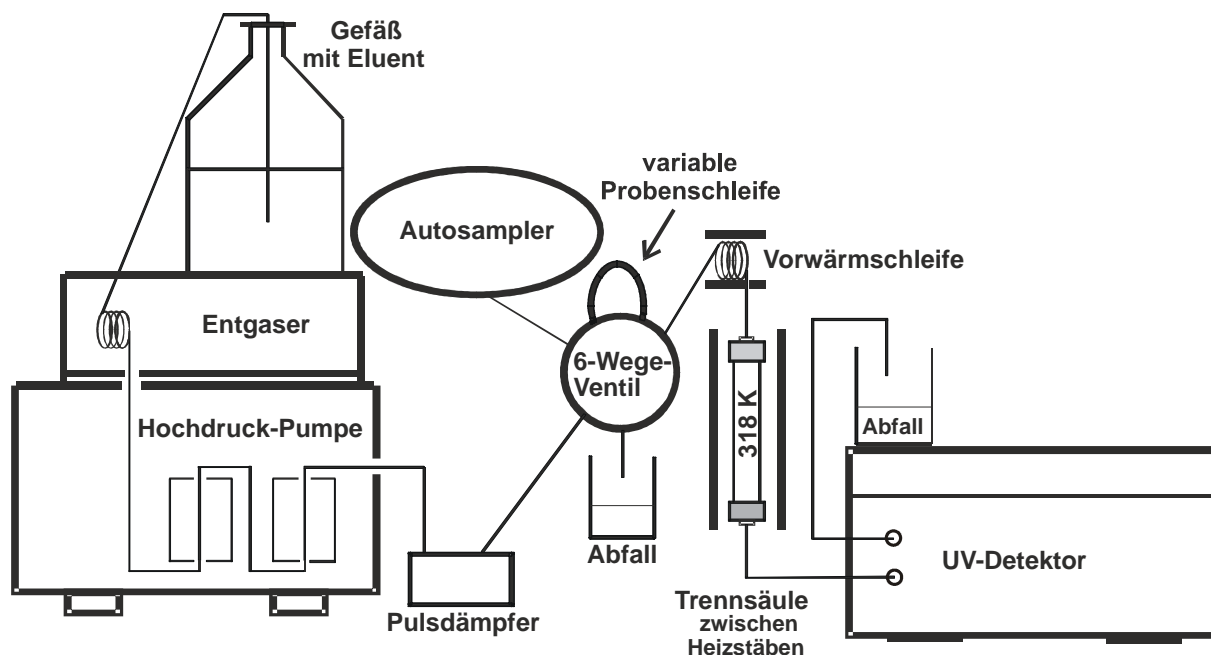


Abbildung 2-18: Schematische Darstellung des apparativen Aufbaus für Messungen mittels RP-HPLC.

2.5.2. Aufbau der Apparatur für die IC

Ionenaustauschchromatographische Messungen wurden an zwei Anlagen durchgeführt: eine mit Suppressor und Leitfähigkeitsdetektion und eine ohne Suppressor und mit UV-Detektion. Zunächst soll das System mit Suppressor vorgestellt werden. Es ist in Abb. 2-19 schematisch dargestellt. Es handelte sich um ein kompaktes System, an das ein Einhänge-Thermostat, ein externer Säulenofen sowie ein Autosampler angeschlossen wurden. Alle Verbindungskapillaren sowie die Pumpe bestanden aus PEEK.

Der entgaste Eluent wurde über einen Filter und eine Vorwärmerschleife (314 K) durch die Pumpe zum Injektionsventil geführt. Zum Dämpfen des dabei entstehenden Pulses wurde ein Pulsationsdämpfer verwendet.

Es wurden Flussraten im Bereich von 0,2 ml bis 1,1 ml eingestellt.

Das Beladen der 20- μ l-Probenschleife und die Injektion der Standards wurden über ein 6-Wege-Ventil gesteuert. Die Probenaufgabe erfolgte dabei automatisch über einen zugeschalteten Autosampler. Die Trennsäule befand sich in einem auf 314 K thermostatisierten Säulenofen.

Zur Detektion wurde ein Leitfähigkeitsdetektor verwendet. Um die Grundleitfähigkeit des Carbonat-Eluenten zu unterdrücken, wurde außerdem ein Säulen-Suppressor in das System eingebracht.

Zum Auswerten der Daten wurde das Programm „IC Net 2.3“ der Firma Metrohm AG verwendet.

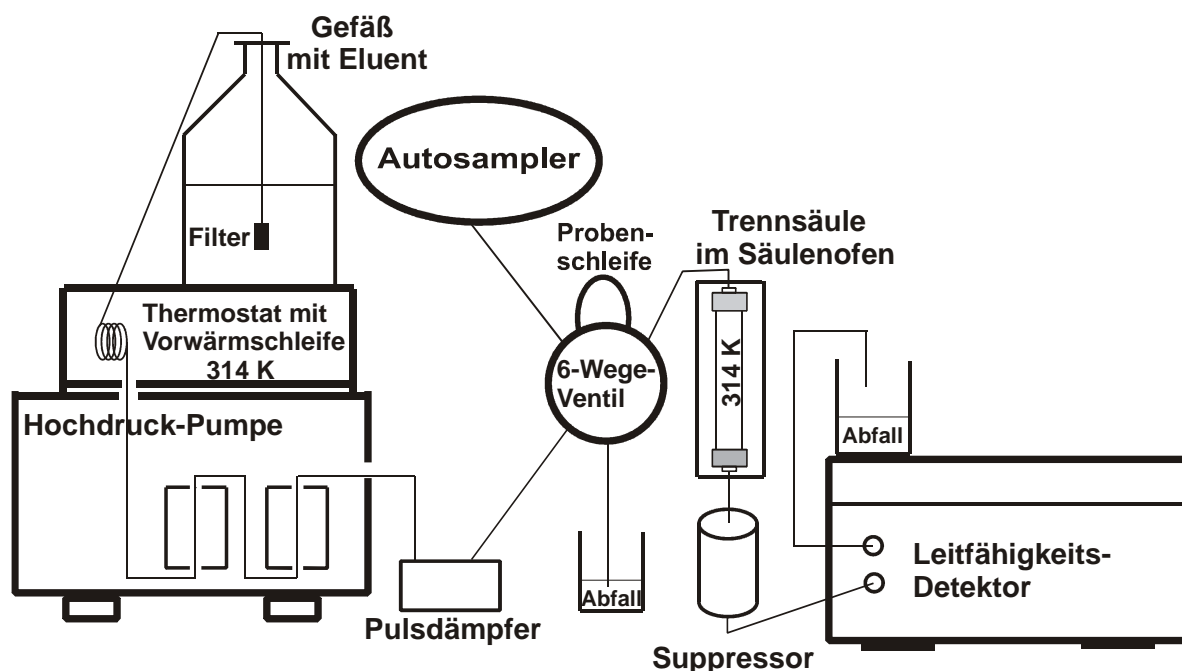


Abbildung 2-19: Schematische Darstellung des apparativen Aufbaus für Messungen mittels Ionenaustauschchromatographie.

Der Aufbau des zweiten Systems entsprach dem in Abbildung 2-19 Dargestellten bis auf den abweichenden Detektor und den Suppressor. Die Detektion erfolgte bei einer Wellenlänge von 200 nm.

2.5.3. Aufbau der Apparatur für die (inverse) SEC

Die modulare Anlage für inverse größenausschlusschromatographische Messungen ist in Abb. 2-20 schematisch dargestellt. Der Eluent wurde über einen Filter durch die Pumpe zum Injektionsventil geführt. Zum Dämpfen des dabei entstehenden Pulses wurde eine spiralförmig aufgewickelte Kapillare verwendet.

Es wurden Flussraten im Bereich von 0,15 ml bis 1,0 ml eingestellt.

Das Beladen der 20- μ l-Probenschleife und die Injektion der Standards wurden über ein 6-Wege-Ventil gesteuert. Die Probenaufgabe erfolgte manuell mittels einer Spritze. Das Injektionsventil, die Pumpe und alle Kapillaren bestanden aus rostfreiem Stahl.

Die Trennsäule befand sich in einem auf 303 K thermostatisierten Säulenofen.

Zur Detektion wurde ein UV-Detektor bei einer Wellenlänge von 254 nm verwendet. An den Detektor war ein digitaler Flussmesser angeschlossen, um die Flussrate während der einzelnen Messungen überprüfen zu können.

Zum Auswerten der Daten wurde das Programm „IC Net 2.3“ der Firma Metrohm verwendet. Bei den normalen SEC-Messungen befand sich noch eine Vorsäule im System. Da die verwendete Trennsäule zu lang für den Säulenofen war, wurde sie nicht temperiert, sondern nur mit einer isolierenden Lage Schaumstoff umwickelt.

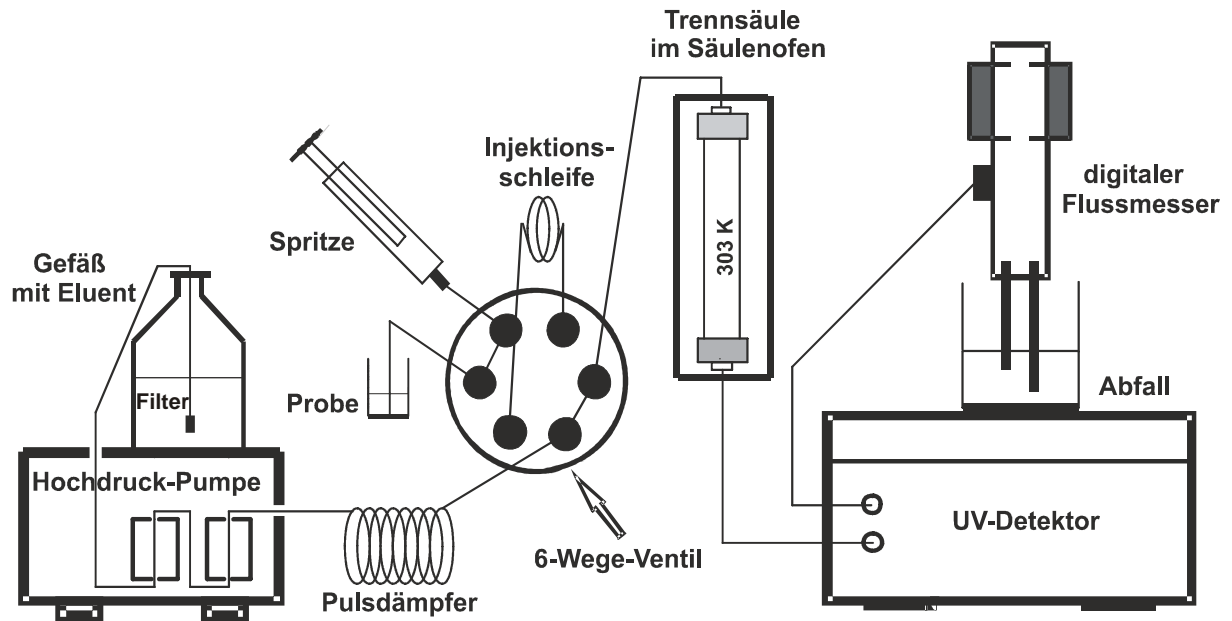


Abbildung 2-20: Schematische Darstellung des apparativen Aufbaus für Messungen mittels inverser Größenausschlusschromatographie.

3. Eigenschaften stationärer Phasen

Der vorliegende Abschnitt gibt einen Überblick über stationäre Phasen, wie sie in der Flüssigchromatographie verwendet werden. Neben allgemeinen Eigenschaften, die eine chromatographische Anwendung erfolgreich machen, werden verschiedene Ausführungsformen, unterschiedliche Basismaterialien, die Entstehung und der Einfluss von Porosität sowie Möglichkeiten der Funktionalisierung beschrieben. Dabei werden die für die vorliegende Arbeit wichtigen Themen besonders hervorgehoben.

In Abschnitt 4 werden dann die Synthese und die Charakterisierung der in dieser Arbeit untersuchten organischen stationären Phasen vorgestellt.

Um in der Chromatographie eingesetzt werden zu können, sollte eine stationäre Phase verschiedene Eigenschaften besitzen:

- Sie muss einfach und reproduzierbar verfügbar sein. Das heißt, dass die Synthese und gegebenenfalls die Separation einzelner Partikelfractionen gut einstellbar und automatisierbar sein sollten.
- Idealerweise sind die benötigten Rohstoffe ständig verfügbar, ungiftig und kostengünstig.
- Bezüglich der Arten einer möglichen Funktionalisierung sollte das Trägermaterial flexibel sein, damit es als Basis für verschiedene stationäre Phasen dienen kann.
- Gegenüber Matrixbestandteilen der untersuchten Proben und der eingesetzten Eluenten hingegen muss das Trägermaterial chemisch inert sein, damit keine unerwünschten Reaktionen auftreten, welche die Messung beeinflussen oder gar die stationäre Phase zerstören. Besonders der pH-Wert darf für Phasen, die beispielsweise in der Ionenchromatographie verwendet werden, keine Einschränkung darstellen.
- Für HPLC-Systeme ist es außerdem wichtig, dass das Packungsmaterial druckstabil ist. Wenn hohe Staudrücke dazu führen, dass innerhalb der Säulenpackung Partikel zerbrechen, kann sich das Packungsbett verschieben, so dass Kanäle entstehen und die Trennleistung herabgesetzt wird.
- Eigenschaften wie die Porosität sollten sich variabel einstellen lassen, um das Material der jeweiligen analytischen Fragestellung anpassen zu können und die Trennleistung somit zu optimieren.
- Die Beschaffenheit der Trennstrecke ist maßgeblich für gute Trenneffizienzen. Daher muss sie, sei es in Form von aus einzelnen Partikeln gebildeten Packungsbetten oder in Form monolithischer Materialien, möglichst homogen herstellbar sein.

In den folgenden Abschnitten wird beschrieben, wie es gelingen kann, die oben genannten Anforderungen zu erfüllen.

3.1. Ausführungsform

Unabhängig davon, welche chromatographische Methode angewendet wird, und ob als Trennstrecke Kapillaren oder Säulen verwendet werden, gibt es verschiedene Ausführungsformen der stationären Phase, die jeweils spezifische Vor- und Nachteile haben. Ganz allgemein betrachtet kann ein Säulenkörper oder eine Kapillare mit Partikeln befüllt werden, das Innenvolumen kann durch eine durchgängige monolithische Phase ausgefüllt werden oder an der Wandung kann eine funktionelle Schicht fixiert werden.

3.1.1. Sphärische Ausführungsform

In der HPLC finden auch unregelmäßig geformte Partikel wie beispielsweise die LiChrosorb®-Phasen der Firma Merck (Darmstadt, Deutschland) Anwendung, aber hauptsächlich werden sphärische Partikel wie sie in Abbildung 3-1 zu sehen sind eingesetzt. Diese lassen sich besser in Säulenkörper oder Kapillaren packen, was sich direkt auf die Effizienz der hergestellten Trennsäule auswirkt [70, 71].

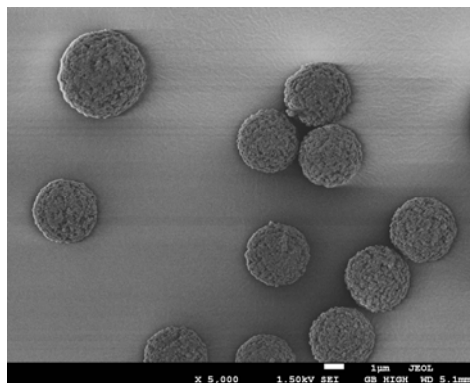


Abbildung 3-1: Aufnahme von porösen sphärischen Partikeln zum Befüllen einer Trennsäule bei 5.000facher Vergrößerung unter dem Rasterelektronenmikroskop.

Um eine homogene und dichte Packung zu ermöglichen, müssen die Partikel möglichst gleichförmig und monodispers sein. *V. Meyer* gibt bezüglich des Verhältnisses des größten zum kleinsten auftretenden Partikel als Richtwert dieser Uniformität einen Faktor von 1,2 bis 1,5 an. Die großen Partikel innerhalb der Charge wirken sich demnach negativ auf die Peakbreite bzw. die Trenneffizienz aus, während die kleineren Partikel zu höheren Staudrücken führen [2]. Um möglichst kleine Partikelgrößenverteilungen zu erhalten, sind aufwändige Synthesen für die Herstellung sphärischer Partikel nötig. Einige dieser Syntheseansätze werden in Abschnitt 4 vorgestellt.

Neben der Kontrolle der Partikelgrößenverteilung stellt die Herstellung von Packungsbetten hoher Qualität mit diesen Partikeln an sich eine weitere Herausforderung dar. Zwar gibt es verschiedene Techniken, um trockene oder auch aufgeschlämmte Partikel in die Säulenkörper oder Kapillaren zu überführen, jedoch kann schon eine veränderte Funktionalisierung dazu führen, dass ein zuvor etablierter Packprozess geändert werden muss, um Trennstrecken mit gleicher Trenneffizienz zu erzeugen [72, 73]. Außerdem entstehen selbst unter der idealisierten Annahme einer dichtesten Kugelpackung große Zwischenkornvolumina, die einen verzögerten Massentransport zur Folge haben. Mit verringertem Partikeldurchmesser

werden zwar auch die Abstände zwischen den einzelnen Partikeln reduziert, gleichzeitig steigt aber der Staudruck, was erhöhte Anforderungen an die HPLC-Systeme stellt und die mögliche Säulenlänge begrenzt.

Zudem ist es auch unter idealen Bedingungen und der Verwendung von monodispersen Partikelchargen nicht möglich, ein perfektes Packungsbett, das einer dichtesten Kugelpackung entsprechen würde, zu erzeugen. Verantwortlich dafür sind Wechselwirkungen der Partikel mit der sie begrenzenden Wand des Säulenkörpers oder der Kapillare. Diese „wall effects“ können einerseits geometriebedingt und andererseits reibungsbedingt sein. *G. Guiochon et al.* stellten die Auswirkung der beiden Effekte photographisch dar, indem sie den Verlauf einer mittig injizierten farbigen Analytenbande mit einer nahe der Säulenwand injizierten verglichen [74]. Dabei spiegelt die Form der Injektionsbande das Flussprofil der mobilen Phase wider. Dadurch konnten sie zeigen, dass die Säulenpackung im Zentrum eines Querschnittes der Trennstrecke relativ homogen ist, während sich zur Wandung hin verschieden dichte Zonen ausbilden. Abbildung 3-2 zeigt das Profil derjenigen Analytenbande, welche durch eine mittige Injektionsposition erhalten wurde, im Verlauf der Wanderung entlang der Trennstrecke. Die sphärische Form bleibt nahezu erhalten, was auf eine gleichmäßige Fließgeschwindigkeit, gleichbedeutend mit einer gleichmäßig dichten Packung, innerhalb der betrachteten Zonen schließen lässt.

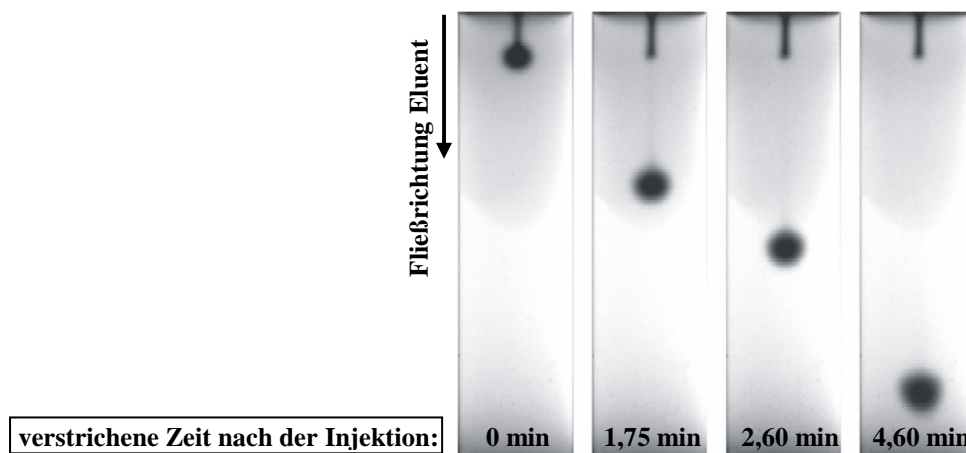


Abbildung 3-2: Aufnahme des Flussprofils der Analytenbande von in Tetrachlormethan gelöstem Iod im Verlauf der Wanderung entlang der Trennstrecke; Injektion erfolgte mittig; Kameraposition: rechtwinklig zur Fließrichtung des Eluenten; Injektionsvolumen: 20 µl; Flussrate: 1,5 ml/min; entnommen aus [74].

Dem gegenüber stehen die Aufnahmen in Abbildung 3-3, die den Verlauf nach einer an der Wandung ausgeführten Injektion zeigen. Direkt an der Wandung befindet sich eine schmale Zone mit hoher Durchlässigkeit, weshalb sich die Analytenmoleküle dort schneller zum Ende der Trennstrecke hin bewegen. Dies wird durch den geometrischen Wandeffekt bedingt, da die kugelförmigen Partikel nicht direkt mit der Wandoberfläche abschließen. Nur wenn das Gehäusematerial so weich ist, dass sich die Partikel darin eindrücken können, kann dies verhindert werden.

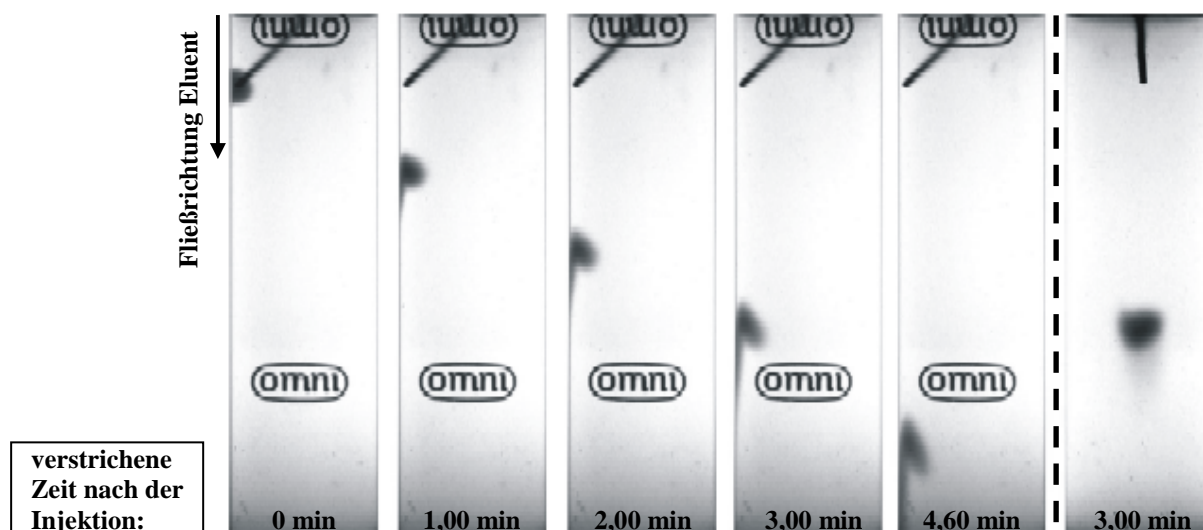


Abbildung 3-3: Aufnahme des Flussprofils der Analytenbande von in Tetrachlormethan gelöstem Iod im Verlauf der Wanderung entlang der Trennstrecke; Injektion erfolgte direkt an der Wandung; Kameraposition: rechtwinklig zur Fließrichtung des Eluenten; Injektionsvolumen: 10 μ l; Flussrate: 1,5 ml/min; Aufnahme ganz rechts: Kameraposition rechtwinklig zur Kameraposition der übrigen Aufnahme; entnommen aus [74].

Im Verlauf der Wanderung ändert sich die Form der Injektionsbande weiter und wird bogenförmig. Dies kommt dadurch zustande, dass die Durchlässigkeit der Packung sich nicht nur zur Wandung hin erhöht, sondern auch zum Zentrum der Trennstrecke hin¹. Einerseits wird dies ebenfalls geometrisch bedingt, da sich direkt an der Wandung die gleichmäßigste und damit dichteste Partikelschicht ausbildet. Andererseits spiegelt sich in der Form der Injektions-Bande auch eine zweite Art Wandeffekt wider, wie es beispielsweise *G. Guiochon et al.* beschreiben [75]: Beim Packen werden hohe Drücke auf die Trennstrecken ausgeübt, wodurch die Partikel möglichst eng zusammengerückt und somit Lücken aufgefüllt werden. Da Partikeln, welche sich nahe an der Gehäusewand befinden, durch deren begrenzende Wirkung weniger Ausweichmöglichkeiten zur Verfügung stehen, entsteht hier die am dichtesten gepackte Zone. Dagegen wird das Packungsbett zum Querschnittszentrum hin weniger dicht, weil die sowohl zwischen den benachbarten Partikeln als auch zwischen den Partikeln und der Wandung auftretende Reibung dem Verdichtungsprozess entgegenwirkt.

Neben einer der so entstehenden radialen Inhomogenität der Packungsdichte kann die Reibung ebenso eine axiale Inhomogenität bedingen, da beispielsweise ein Partikel, der nicht genau in einer Lücke sitzt dazu führt, dass auch alle Partikel um ihn herum verschoben werden. Eine nachträgliche Neuordnung würde erfordern, dass all die betroffenen Partikel sich verschieben müssten, was einem hohen energetischen Aufwand entspräche und daher unwahrscheinlich ist. *H. Jaeger et al.* sowie *G. Guiochon et al.* vergleichen diese Situation anschaulich mit der auf einem vollbesetzten Parkplatz [73, 76].

Die Reibung an der rauen Gehäusewand kann aber auch dazu führen, dass Bruchstücke entstehen. Dies wird von *J. Kirkland* und *J. DeStefano* in Abbildung 3-4 gezeigt, worin das

¹ Die Autoren schließen jedoch auch einen Einfluss der verwendeten Fritten auf das Flussprofil nicht aus.

Auftreten der Bruchstücke in Abhängigkeit der Rauheit der Wand schematisch dargestellt ist [77]. Die Bruchstücke führen zu einer Verdichtung der Packung in dieser Zone.

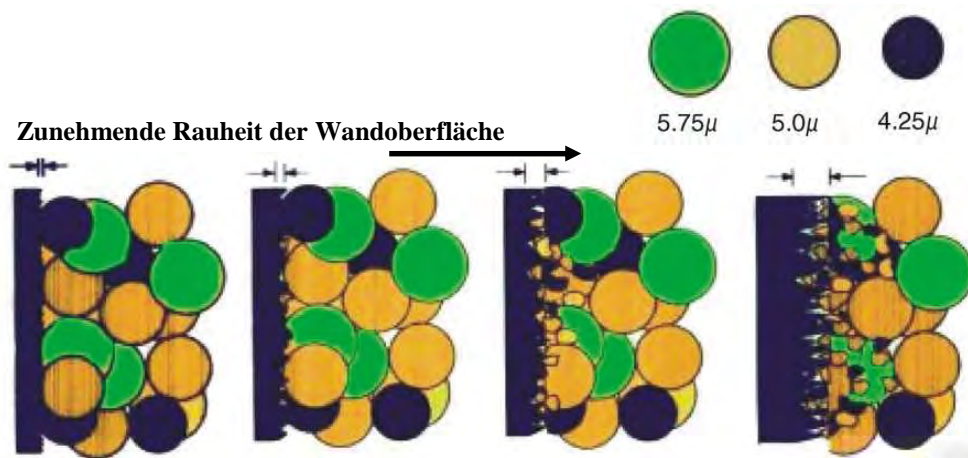


Abbildung 3-4: Entstehung von Bruchstücken durch Reibung der Partikel an der Gehäusewand; entnommen aus [77].

Nach *U. Tallarek et al.* wirken sich die beiden Wandeffekte in Abhängigkeit des Verhältnisses vom Durchmesser der Trennstrecke zum Durchmesser der zum Packen verwendeten Partikel unterschiedlich stark aus [78]. So kann beispielsweise in Kapillarsäulen mit schmalen Durchmessern die Homogenität des Packungsbettes durch die Verwendung größerer Partikel gesteigert werden, da hier der geometrische Wandeffekt überwiegt. Er bewirkt eine dichte Packung nahe der Wandoberfläche. Da der Durchmesser der Trennstrecke gering ist, wird eine Auflockerung der Packung zum Zentrum hin verhindert, so dass die Packung insgesamt homogener ist als es bei der Verwendung von kleineren Partikeln möglich wäre.

Um die Trennleistung von mit sphärischen Partikeln gepackten Trennstrecken zu erhöhen oder um bestimmte Eigenschaften anzupassen, können verschiedene strukturelle und apparative Modifikationen vorgenommen werden, wie die nächsten Abschnitte zeigen sollen.

Partikeldurchmesser

Im ersten Abschnitt wurde bereits beschrieben, dass die Verringerung der Partikeldurchmesser sphärischer Partikel auf Grund eines verbesserten Massentransfers die Trenneffizienz steigern kann. Daher war das Hauptthema dieser Arbeit die Herstellung von PS/DVB-Chargen mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern. Deren Synthese wird in Abschnitt 4 beschrieben.

Als problematisch bei der Verwendung solch kleiner Partikel erweisen sich jedoch die hohen Staudrücke, die dabei aus der dichteren Packung resultieren, und die dadurch teilweise auftretenden Temperaturgradienten im Inneren der Säule.

Als Lösung für das erste Problem wurden Apparaturen entwickelt, die bei sehr hohen Staudrücken betrieben werden können. *J. Mazzeo et al.* beschreiben unter dem Begriff „Ultra Performance Liquid Chromatography“ (UPLC) Systeme, in denen Säulen mit Innen-

durchmessern im Bereich von 1 bis 2 mm mit Partikeln, die kleiner als 2 μm sind, gepackt werden [17]. Die entstehenden Staudrücke liegen im Bereich von 40 bis 100 MPa. In der *Ultra High Pressure Liquid Chromatography* (UHPLC) hingegen werden Systeme teilweise mit Staudrücken von über 600 MPa betrieben. Kommerzielle Systeme bewegen sich allerdings eher im Bereich um 100 MPa. Dabei werden vor allem lange Kapillaren, die ebenfalls mit kleinen Partikeln gepackt sind, als Trennstrecken verwendet.

Um unter solchen Bedingungen arbeiten zu können, werden vor allem Pumpen, welche konstant hohe Drücke erzeugen können, angepasste Injektionssysteme, widerstandsfähige Verschraubungen und Fritten, welche die kleinen Partikel im Säulenkörper oder in der Kapillare halten können, benötigt [17, 20, 79].

Wie den durch Reibungswärme im Inneren der Säulenkörper hervorgerufenen Temperaturgradienten entgegengewirkt werden kann, wurde bereits in Abschnitt 1 beschrieben:

Entweder können Säulenkörper mit Durchmessern kleiner 2 mm oder Kapillaren verwendet werden, um einen besseren Wärmeaustausch zu gewährleisten. Alternativ kann mit verschiedenen Thermostatisierungssystemen gearbeitet werden. *G. Mayr* und *T. Welsch* beschreiben außerdem noch die Möglichkeit, den radialen Temperaturgradienten dadurch abzuschwächen, dass ein gekühlter Eluent verwendet wird [17, 23, 24].

Kapazität

Eine wichtige Eigenschaft einer stationären Phase ist ihre Kapazität. Sie bestimmt einerseits, welche Probenmenge maximal auf die Trennstrecke gegeben werden kann, ohne dass die Wechselwirkung zwischen den Analyten und der stationären Phase gestört wird; andererseits wird bei kleineren Probenmengen auch die Häufigkeit der Wechselwirkung durch sie bestimmt. Daher ist die jeweilige Austauschkapazität ein wichtiges Auswahlkriterium beim Einsatz einer chromatographischen Trennsäule, wie es die Übersicht über kommerziell erhältliche stationäre Phasen für die IC von *J. Weiss* und *D. Jensen* veranschaulicht [80].

Allerdings muss zwischen der „Gesamtkapazität“ und der „effektiven Kapazität“ unterschieden werden. In der Ionenaustauschchromatographie wird die Gesamtkapazität durch die Anzahl der vorhandenen ionischen Austauschgruppen beschrieben, während die effektive Kapazität nur die für die Analyten zugänglichen, zum Ionenaustausch befähigten Gruppen umfasst. Je mehr solcher Gruppen vorhanden sind, desto mehr Analytenteilchen können gleichzeitig mit der stationären Phase in Wechselwirkung treten, beziehungsweise desto stärker werden die Analyten auf der stationären Phase zurückgehalten [81].

Die maximal mögliche Anzahl dieser Gruppen auf einer Trennstrecke wird allerdings durch die vorhandene Oberfläche und durch deren Struktur beschränkt. Daher kann bei maximaler Belegung mit Austauscherfunktionen eine weitere Steigerung der Austauschkapazität ohne Wechsel der funktionellen Gruppe oder des Trennstreckenvolumens nur über eine Vergrößerung der funktionalisierbaren Oberfläche der stationären Phase erfolgen. Dies kann entweder durch den Einsatz von Partikeln mit kleineren Durchmessern oder durch das Verwenden poröser Partikel erreicht werden, wobei in sehr kleinen Poren sowohl die Funktionalisierung als auch der Ionenaustausch sterisch gehindert werden können.

In ein gegebenes Volumen können mehr Partikel mit kleinerem Durchmesser gepackt werden. Sobald sich mehr als die vierfache Anzahl an Partikeln, deren Durchmesser auf 50% reduziert wurde, in der Trennstrecke befinden, nimmt die Oberfläche zu. Da dabei die Abstände der Partikel untereinander abnehmen, wird gleichzeitig die Trenneffizienz gesteigert.

Ein großer Nachteil dieses Ansatzes ist jedoch, dass die Oberflächenzunahme nur in einem engen Rahmen stattfinden kann, da der Partikeldurchmesser nicht beliebig verringert werden kann. Einerseits steigen Staudruck und Reibungswärme auf der Trennstrecke an, wenn kleinere Partikel verwendet werden. Andererseits sind weder die Herstellung kleinerer Partikel noch das Erzeugen einer damit gut gepackten Trennstrecke als trivial zu betrachten, wie die vorliegende Arbeit verdeutlicht. Daher wird meist auf poröse Partikel zurückgegriffen, auch wenn diese einen schlechteren Massentransport aufweisen.

Bei porösen Materialien wird die Oberfläche durch Poren um ein Vielfaches vergrößert. Je kleiner die Poren sind, desto größer wird die Gesamtoberfläche. Durch die Steuerung der Porengröße lässt sich somit theoretisch auch die Größe der Oberfläche in einem breiten Bereich steuern. Allerdings muss beachtet werden, dass die Größe der Poren nicht nur einen Einfluss auf die Größe der Oberfläche, sondern auch auf die Trennleistung der stationären Phase hat. In Abschnitt 3.3 wird gesondert auf diese wichtige Thematik eingegangen.

Natürlich ist auch eine Kombination aus beiden Ansätzen möglich. Poröse Partikel werden heute üblicherweise im Größenbereich von 3 μm bis 10 μm , unporöse Partikel dagegen im Bereich von 1 μm bis 2 μm eingesetzt.

Partikelbeschaffenheit

Die Beschaffenheit der eingesetzten Partikel hat wichtige Einflüsse auf die Eigenschaften der resultierenden Trennstrecke. Im Folgenden werden drei Möglichkeiten vorgestellt, wie die Trenneffizienz durch einen verbesserten Massentransport gesteigert werden kann.

Bei „*Shell*-Partikeln“ (siehe Abb. 3-5) wird auf einen unporösen Kern eine poröse funktionelle Schicht aufgebracht. So werden Massentransportwege kurz gehalten, aber durch die Dicke der Schicht können hohe Kapazitäten erreicht werden. Üblicherweise beträgt die Schichtdicke etwa ein Zehntel des Kerndurchmessers [20, 39].

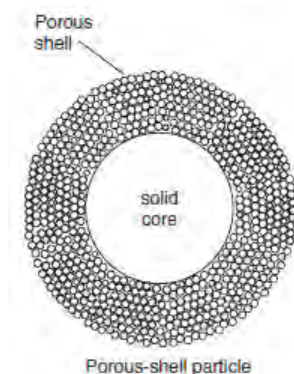


Abbildung 3-5: Schematische Darstellung eines *Shell*-Partikels; entnommen aus [39].

Daneben gibt es für die Ionenchromatographie noch die Form der so genannten *pellikularen* oder Latex-Austauscher. Bei diesem Austauschertyp wird sphärisches Basismaterial auf der

Oberfläche mit einer oder zwei Schichten aus deutlich kleineren, ebenfalls sphärischen Partikeln belegt. Diese Latexpartikel werden durch elektrostatische Wechselwirkung auf dem Basismaterial fixiert. Die für die chromatographischen Vorgänge wichtige funktionelle Gruppe befindet sich auf den kleinen Latexpartikeln, wodurch die Diffusionswege der Analyten wesentlich kürzer werden, was die chromatographische Effizienz des Materials verbessert. Allerdings können solche Phasen leicht überladen werden, da die erreichbaren Kapazitäten eher gering sind [39].

Abbildung 3-6 zeigt einen Latex-Austauscher für die Kationenchromatographie. Er besteht aus einem sulfonierten PS/DVB-Kern, an den ein aminierter Latex-Partikel angebunden wird. Für die Anionenchromatographie wäre dies schon ausreichend. Um Kationen zu trennen, muss jedoch noch eine weitere Schicht an Latex-Partikeln angebracht werden, um wieder einen Kationenaustauscher zu erzeugen.

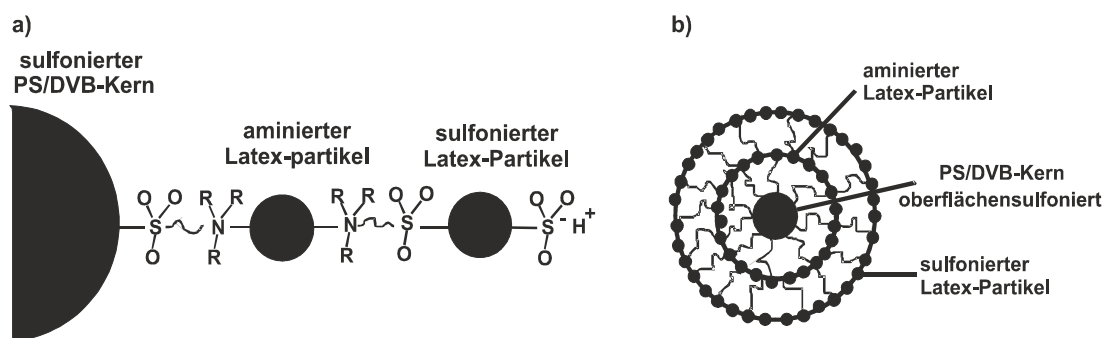


Abbildung 3-6: a) Schematischer Aufbau eines Latex-Kationenaustauschers; b) Querschnitt; nach [19].

Der rechte Teil der Abbildung zeigt den Querschnitt durch ein komplett von Latex-Partikeln umgebenes PS/DVB-Teilchen, wobei die Größenverhältnisse der Übersicht halber verzerrt wiedergegeben sind. Üblicherweise unterscheiden sich die Durchmesser der Kernpartikel von denen der Latexpartikel um mehrere Größenordnungen. So liegen die Größen der Latexpartikel meist im Bereich von 60 bis 550 nm, während sich die Durchmesser der Trägerpartikel im Mikrometer-Bereich bewegen.

„Perfusionsphasen“ zeichnen sich dadurch aus, dass sie einerseits die schon beschriebenen Diffusionsporen und andererseits durchgängige Durchflusporen aufweisen. Eine schematische Darstellung wird in Abbildung 3-7 gezeigt.

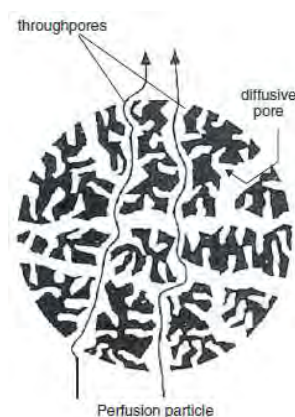


Abbildung 3-7: Schematische Darstellung eines Perfusionspartikels; entnommen aus [39].

Die Durchflusssporen vermindern den Staudruck der gesamten Phase und ermöglichen dadurch höhere Flussraten. Außerdem wird so eine gute Zugänglichkeit der Diffusionsporen gewährleistet, was sich wiederum positiv auf die Trenneffizienz auswirkt [2].

Trotz der genannten Schwierigkeiten, die sich aus der Verwendung von Partikeln als stationäre Phasen ergeben können, sind sie noch die in der Flüssigchromatographie routinemäßig eingesetzten Phasen. Das liegt unter anderem daran, dass jahrzehntelange Erfahrung bezüglich der Synthese, der Funktionalisierung und der Anwendung von Partikeln vorhanden ist. So ist beispielsweise eine nachträgliche Funktionalisierung oder Beschichtung viel einfacher auf Partikel, die beliebig in jedes Gefäß überführt und dort unter Rühren suspendiert werden können, aufzubringen als auf stabförmige Monolithen. Im Gegensatz zu den im nächsten Abschnitt beschriebenen monolithischen Phasen können die einzelnen Partikel-Chargen zudem in großen Ansätzen hergestellt, gegebenenfalls mit anderen Chargen gemischt, und anschließend auf viele Gehäuse beliebiger Form verteilt werden. Es ist sogar möglich, einen Säulenkörper auszudrücken und das Material in ein anderes Gehäuse umzupacken. Damit zeichnen sich sphärische Phasen durch eine Flexibilität aus, die sich bei monolithischen Phasen erst noch entwickeln muss.

3.1.2. Monolithische Ausführungsform

Monolithischen Phasen liegt ein ähnliches Konzept wie den Perfusionspartikeln zu Grunde. Bei Monolithen handelt es sich um kontinuierliche stationäre Phasen, die eine kanalartige Struktur aufweisen. Im rechten Teil von Abbildung 3-7 wird der Monolith schematisch als Bündel parallel verlaufender Kanäle dargestellt.

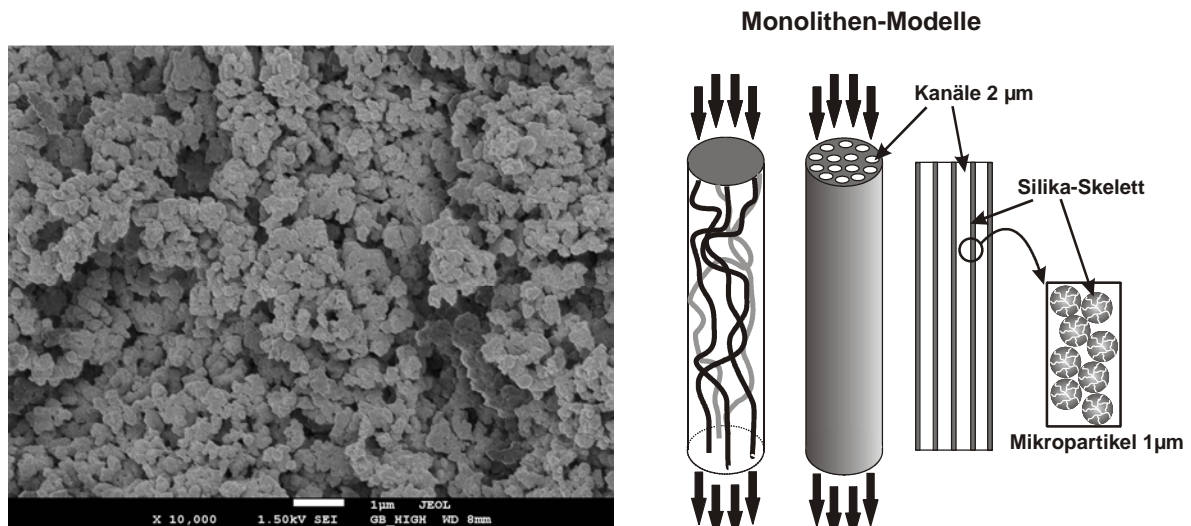


Abbildung 3-8: Monolithische Phasen; links: Aufnahme einer monolithischen Phase unter dem Raster-elektronenmikroskop bei 10.000facher Vergrößerung; rechts: schematische Darstellung einer monolithischen Phase in Form parallel verlaufender Kanäle; nach [82].

Aufgrund dieser Struktur mit vielen Kanälen weisen monolithische Phasen nur geringe Staudrucke auf. Daraus ergibt sich, dass die oben beschriebene Entstehung von Reibungswärme hier kein Problem darstellt. Somit ist es möglich, auch groß dimensionierte Monolithen mit entsprechend hohen Kapazitäten einzusetzen. Außerdem kann bei erhöhten

Fließgeschwindigkeiten gearbeitet werden, wodurch schnelle Trennungen möglich sind. Dabei können in der Regel herkömmliche HPLC-Systeme verwendet werden, da die Staudrücke 40 MPa nicht überschreiten [82].

Wie in Abschnitt 1 beschrieben, haben monolithische Phasen außerdem den Vorteil, dass der Eluent durch den Monolith fließen muss, wodurch ein konvektiver Massentransport entsteht.

M. Al-Bokari et al. beschreiben die Erfindung und Entwicklung von monolithischen Trennsäulen als grundlegenden Wandel in der Säulenchromatographie. Sie bezeichnen dies als „*indeed the first original breakthrough to have occurred in this area since Tswett invented chromatography, a century ago*“ [83].

In den späten 1960er Jahren versuchten *M. Kubín et al.*, Hydrogele als kontinuierliche chromatographische Phasen zu nutzen. Dies war jedoch wenig erfolgreich [82]. Aber die Grundidee, eine Alternative zu den üblicherweise verwendeten partikulären Phasen zu finden und somit Nachteile wie zum Beispiel den Bedarf an Hochdruck-Packapparaturen und an Fritten zu umgehen, entwickelte sich weiter.

So hat sich mittlerweile ein breiter Anwendungsbereich von der Analytik der Standardanionen bis hin zur Analytik von Biomolekülen entwickelt [57, 84, 85, 86, 87, 88, 89]. Besonders in der Kapillar-Elektrochromatographie finden monolithische Phasen vielfältig Anwendung [25, 90, 91, 92].

Allerdings weisen auch monolithische Phasen einige Nachteile auf und es muss noch viel Entwicklungsarbeit geleistet werden, um eine breite Anwendung im Routinebereich gewährleisten zu können. Neben der schwierigen Übertragbarkeit bereits angewandter Methoden von mit Partikeln gepackten auf monolithische Säulen stellt vor allem das schon in der Einleitung beschriebene Schrumpfen, welches sowohl Monolithen aus anorganischen Materialien als auch solche auf organischer Basis zeigen, ein Problem dar [93].

Die folgenden Abschnitte sollen einen kurzen Überblick darüber geben, wie monolithische Phasen auf die jeweilige analytische Fragestellung hin angepasst werden können und welche Lösungsansätze für die Problematik des Schrumpfens möglich sind.

Erscheinungsform

Die heute am häufigsten genutzten Formen sind stabförmige, scheibenförmige oder röhrenförmige Körper.

Stabförmige Monolithen können beispielsweise *in situ* in einem Säulenkörper hergestellt werden, um anschließend so wie eine mit Partikeln gefüllte Trennsäule eingesetzt zu werden. Andererseits ist es möglich, größere Stäbe nach der Synthese zu teilen und auf verschiedene Gehäuse zu verteilen, so dass mehrere Monolithen mit sehr ähnlichen Eigenschaften erhalten werden.

Auch scheibenförmige Monolithen können so hergestellt werden. Sie eignen sich beispielsweise gut für Analyten wie Peptide, die sich auf kurzen Strecken voneinander trennen lassen und mit hohen Durchsatzraten analysiert werden sollen.

Allerdings ist es schwierig, stabförmige Monolithen mit großen Durchmessern homogen herzustellen, da der Wärmetransport vom Inneren zur äußeren Wand hin nicht in ausreichender Form geschehen kann. Gerade im präparativen Bereich sind aber große Probenmengen, die ein entsprechendes Volumen der stationären Phase erfordern, der Regelfall. Daher wurden für solche Anwendungen röhrenförmige Materialien entwickelt, die aufgrund des besseren Temperatenausgleiches in Form großer Volumina hergestellt werden können.

Speziellere Ausführungsformen sind schichtförmige Phasen oder solche, die aus gewebten Fasern bestehen. Diese textilartigen Phasen werden gerollt in ihre Gehäuse eingebracht, um gute Effizienzen zu zeigen [82].

Vermeidung von Lücken zur Wandung

Um Lücken zur Wandung, die durch das Schrumpfen der Monolithen nach der Synthese entstehen, zu vermeiden, gibt es vier verschiedene Lösungsansätze, die im Folgenden erläutert werden:

- **Anwendung im kapillaren Maßstab**

Generell gilt, dass der Effekt umso stärker auftritt, je größer dimensioniert der Monolith ist. Je kleiner also der Durchmesser des gewählten Gehäuses ist, desto geringer ist die Gefahr der Wandablösung [94]. Daher werden Monolithen beispielsweise vielfach in der Kapillar-Elektrochromatographie eingesetzt.

- **Mechanische Ansätze**

Werden Kunststoffgehäuse genutzt, ist es möglich, diese durch Tempern oder durch mechanische Komprimierung passgenau auf den Monolithen aufzubringen und Lücken zu vermeiden. Umgekehrt kann auch der Monolith durch ein geeignetes Solvens passend in den Säulenkörper hinein gequollen werden [95].

Diese drei Lösungsansätze sind allerdings eher von temporärer Dauer. So können durch längeren Gebrauch wieder Lücken gebildet werden, wenn das Gehäuse nur aufgeschrumpft wurde. Und beim Wechsel des Solvens aus dem zuletzt genannten Lösungsansatz kann ein erneutes Schrumpfen und Ablösen von der Wand auftreten [96, 97].

S. Xie beschreibt, dass das Schrumpfen umgangen werden und gleichzeitig eine homogenere Struktur erreicht werden kann, wenn während der Synthese ein erhöhter Druck angelegt wird. Er nutzte dafür für die Synthese Säulenkörper, die auf einer Seite mit einem verstellbaren Kolben versehen waren, über den der Druck gleichförmig, linear ansteigend oder als Gradient in Intervallen gesteuert werden konnte. Dadurch schließt der Polymerkörper dicht mit der Wandung ab und kann auch mit verschiedenen Eluenten verwendet werden. Der apparative Aufwand ist dabei jedoch höher als bei den anfangs genannten Ansätzen [98].

Da es sich beim temperaturgesteuerten Aufschrupfen der Säulenkörper um einen apparativ einfachen Lösungsansatz handelt, wurden im Rahmen dieser Arbeit einige Experimente hierzu durchgeführt. Sie werden in Abschnitt 9.2.1 dargestellt.

• Chemische Wandanbindung

Eine längerfristige Alternative gegenüber den mechanischen Lösungsansätzen bietet eine kovalente Wandanbindung. Da die vorliegende Arbeit sich nur mit Monolithen auf Basis von PS/DVB beschäftigt, wird nur auf hierfür mögliche Lösungsansätze näher eingegangen.

Bisher wurde eine kovalente Wandanbindung von derartigen Monolithen vor allem mit Quarzkapillaren praktiziert. Deren Oberfläche kann beispielsweise mit Bindsilan (Methacrylsäure-3-trimethoxysilylpropylester) modifiziert werden, so dass der *in situ* synthetisierte Monolith auf Basis von PS/DVB an der Wand fixiert werden kann, wie es *S. Hjerten* berichtet [99]. Eine Möglichkeit zur Anbindung des Monolithen an die Kapillarwand ist in Abbildung 3-9 dargestellt. Nach der Vorbehandlung der Silika-Kapillare mit dem Silan liegen freie Doppelbindungen vor (siehe Abb. 3-9 a). Während der nun folgenden Monolithensynthese können die Edukte (Poly-)Styrol oder Divinylbenzol mit diesen Doppelbindungen reagieren, so dass eine Wandanbindung entsteht (s. Abb. 3-9 b).

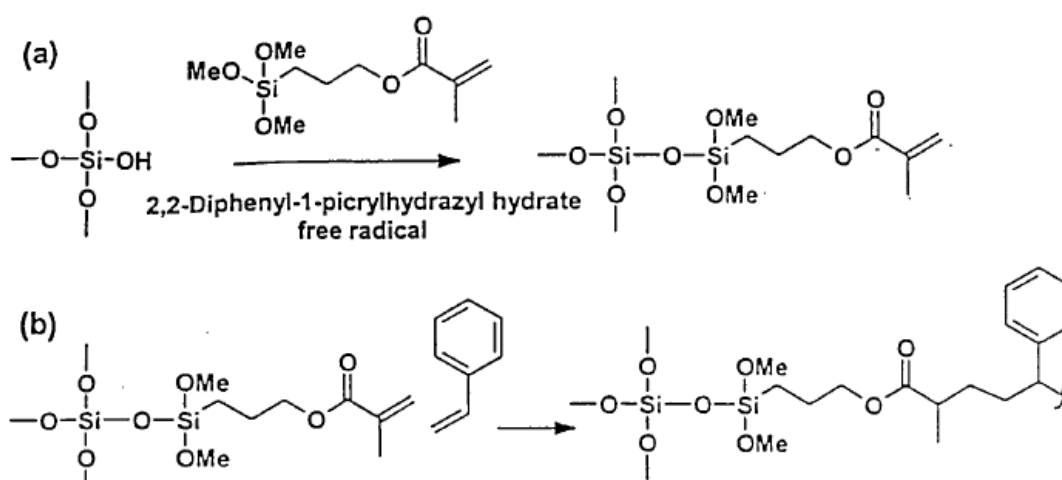


Abbildung 3-9: a) Möglichkeit zur Derivatisierung der Wand einer Silika-Kapillare; b) Wandanbindung eines Monomers während der folgenden Monolithensynthese; entnommen aus [29].

Zusätzlich tritt eine stabilisierende Wirkung auf, so dass beispielsweise die Druckstabilität erhöht wird. *C. Huber et al.* beschreiben, dass ein PS/DVB-Monolith ohne Wandanbindung in einer Kapillare durch den bei der Messung entstehenden Staudruck eine Längenkompression von 2,5% erfährt, während ein an der Wand fixierter Monolith sich problemlos verwenden lässt [29].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten jedoch ausschließlich Gehäuse aus Polyetheretherketon (PEEK) und keine Quarzkapillaren verwendet werden. Daher bestand eine Aufgabe darin, diese so zu modifizieren, dass eine Anbindung der organischen Monolithen stattfinden konnte. Abbildung 3-10 zeigt die Struktur von Polyetheretherketon. Neben den aromatischen Funktionen liegen Etherbrücken und Ketogruppen vor. Dieses Grundgerüst muss an der Innenseite der Gehäusewand so modifiziert werden, dass der Monolith *in situ* angebunden werden kann. Der beste Weg schien dabei, analog zu der in Abbildung 3-9 dargestellten Reaktion, die Einführung von Doppelbindungen zu sein, mit denen der bei der Monolithensynthese eingesetzte Quervernetzer Divinylbenzol reagieren kann.

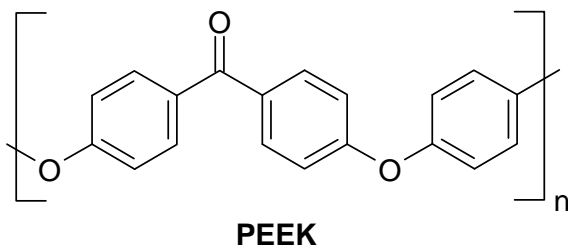


Abbildung 3-10: Struktur von Polyetheretherketon.

Zur Generierung von Doppelbindungen kann beispielsweise die Carbonylgruppe als Ausgangspunkt genutzt werden. *N. Franchina* und *T. McCarthy* untersuchten die Reaktivität der Ketogruppe an PEEK-Filmen und beschreiben verschiedene mögliche chemische Reaktionen. Zur Einführung von Doppelbindungen kann demnach eine *Wittig*-Reaktion angewandt werden, wie es auch im Rahmen dieser Arbeit geschehen ist (s. Abschnitt 9.2.3) [100]. Die Reaktion unter Verwendung von Methyltriphenylphosphoniumbromid (BrMePPh_3) ist schematisch in Abbildung 3-8 dargestellt.

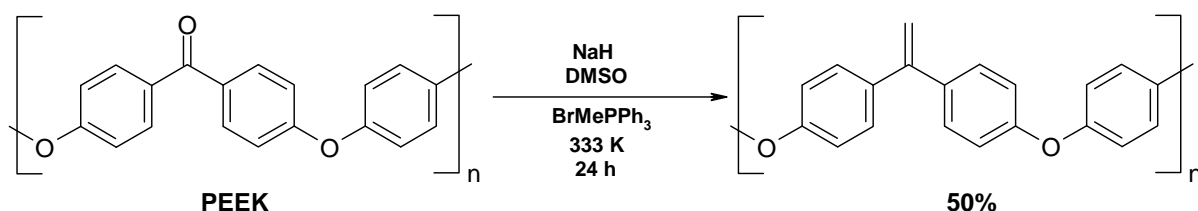


Abbildung 3-11: Schematische Darstellung der Wittig-Reaktion von PEEK mit BrMePPh_3 ; nach [100].

Indem sie mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie das Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff bestimmten, stellten die Autoren fest, dass nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden ca. 50% der Carbonylgruppen umgesetzt worden waren.

Weiterhin vorstellbar wäre eine reduktive Aminierung der Ketogruppe. Im Anschluss an eine solche Aminierung könnte beispielsweise eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion mit 4-Vinylbenzylchlorid (VBC) erfolgen, um eine Doppelbindung einzuführen. Schematisch wird diese Reaktion in Abbildung 3-12 dargestellt.

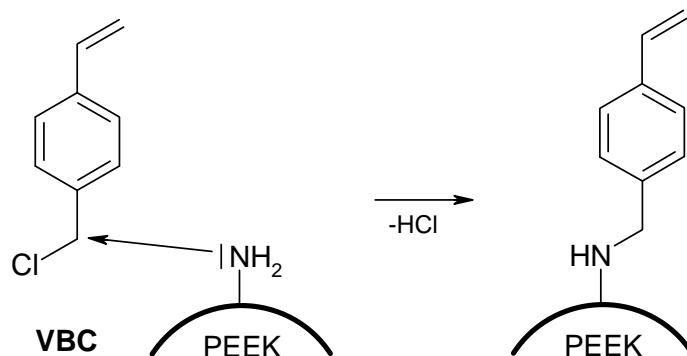


Abbildung 3-12: Einführung einer Doppelbindung über das Styrolerivat 4-VBC nach zuvor erfolgter reduktiver Aminierung der Ketogruppe.

Da nach Abbildung 3-10 mehr aromatische als Carbonyl-Funktionalitäten vorhanden sind, kann eine dichtere Belegung der PEEK-Oberfläche mit möglichen Anbindungsgruppen für

die monolithische Phase erfolgen, wenn die Benzolringe als Ausgang für die Funktionalisierung genutzt werden. Im Folgenden werden daher mögliche Reaktionen, die am aromatischen Teil des Grundgerüsts durchgeführt werden können, dargestellt.

In Abbildung 3-13 sind zwei mögliche *Friedel-Crafts*-Alkylierungen von PEEK mit unterschiedlichen Halogenen dargestellt. Im Anschluss an die Alkylierung mit dem symmetrischen Dibromid im rechten Teil der Abbildung muss eine Eliminierung folgen, damit wieder Doppelbindungen erzeugt werden.

Um die Eliminierung zu umgehen, kann auch direkt mit einem halogenierten Styrollderivat wie VBC gearbeitet werden. Die Reaktion wird im linken Teil der Abbildung gezeigt. Allerdings besteht dabei die Gefahr einer parallel zur gewünschten Reaktion ablaufenden Homopolymerisierung.

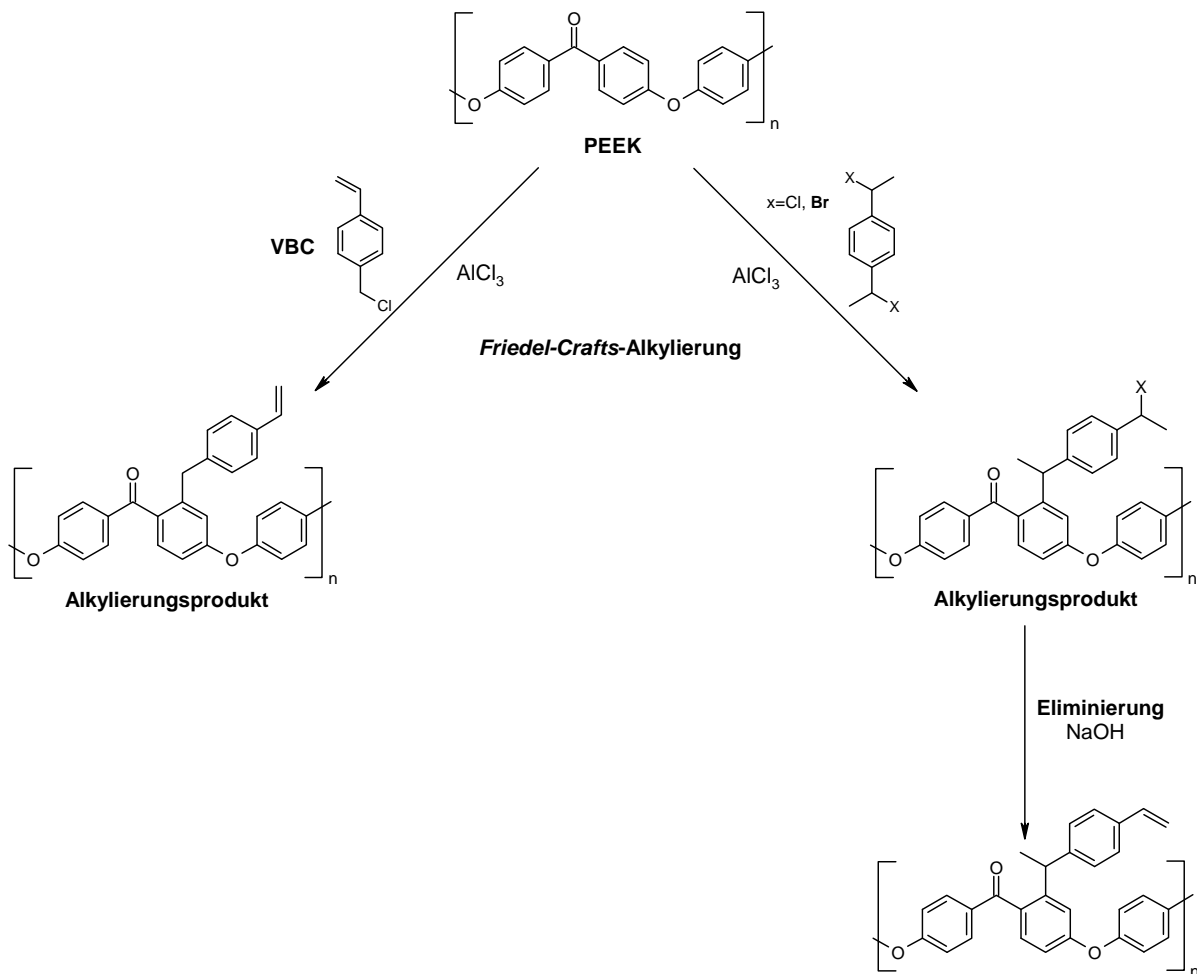


Abbildung 3-13: Schematische Darstellung möglicher *Friedel-Crafts*-Alkylierungen an PEEK.

Anstelle einer *Friedel-Crafts*-Alkylierung könnte auch eine *Friedel-Crafts*-Acylierung durchgeführt werden, wie sie schematisch in Abbildung 3-14 dargestellt ist. Allerdings würde dabei durch die Keto-Gruppe am Edukt 4-Vinylbenzoylchlorid eine zusätzliche polare Funktionalität eingeführt werden.

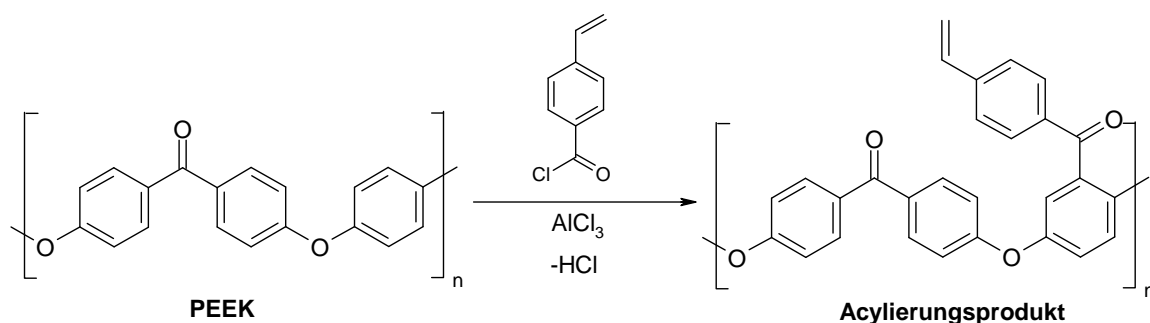


Abbildung 3-14: Schematische Darstellung einer möglichen *Friedel-Crafts*-Acylierungen an PEEK.

G. Bonn und S. Ligon beschreiben eine weitere Möglichkeit, um einen DVB-basierten Monolithen an die PEEK-Wandung anzubinden. Der Ablauf ist in Abbildung 3-15 dargestellt [97]. Zunächst reduzieren die Autoren die Carbonylfunktion zu einer Hydroxygruppe. Diese kann in einem zweiten Schritt mit verschiedenen Nucleophilen umgesetzt werden. In Abbildung 3-15 ist die Reaktion mit Methacryloylchlorid gezeigt. Über dieses Edukt wird die Doppelbindung eingeführt, mit der anschließend die in der Monolithensynthese eingesetzten Styrolerivate reagieren können. Auch hier liegt am Ende der Synthese eine zusätzliche polare Funktionalität vor.

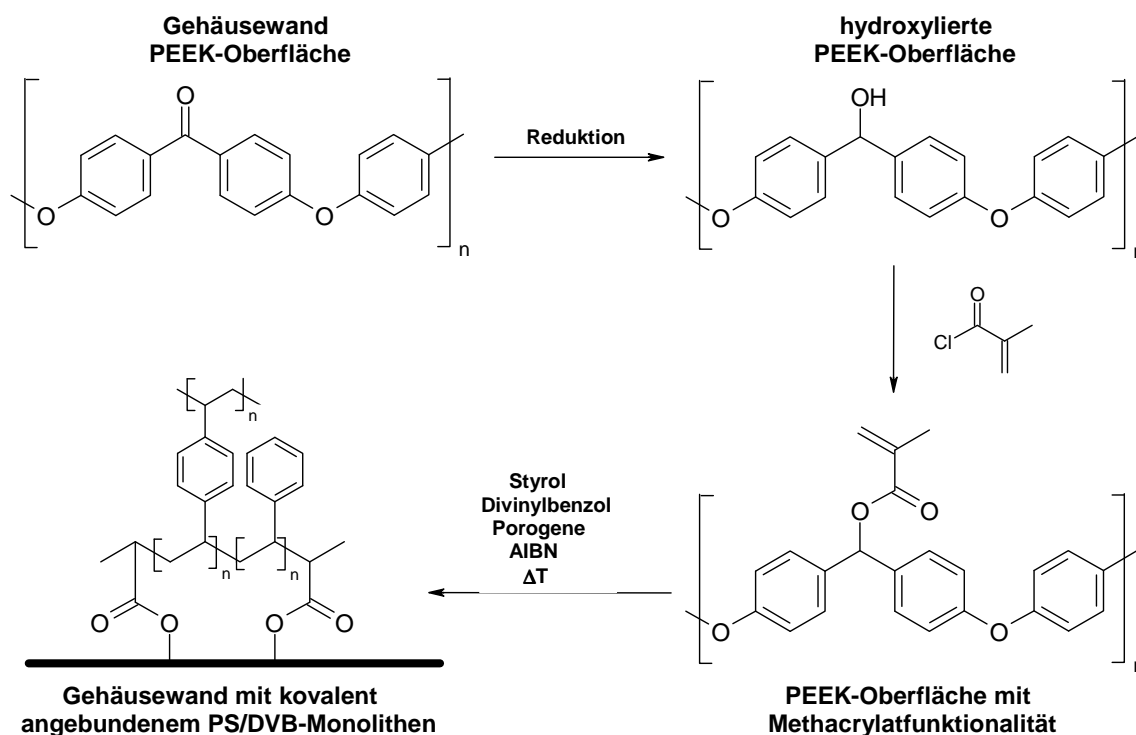


Abbildung 3-15: Wandanbindung eines Monolithen auf Basis von PS/DVB an PEEK; nach [97].

Alternativ zu einer Wandanbindung, die *in situ* während der Monolithensynthese stattfindet, könnte der Monolith auch schon als Ganzes in das präfunktionalisierte Gehäuse verbracht werden. Durch das Durchpumpen einer polymerisationsfähigen Lösung würde dann eine nachträgliche Wandanbindung erzeugt werden.

- **Nutzung von strukturgebenden Templaten**

Neben der Wandanbindung kann dem Monolithen auch eine feste Grundstruktur gegeben werden, indem Template verwendet werden. *G. Desmet* beschreibt die Verwendung eines stapelförmigen Gerüsts, das vor Synthesebeginn in den Säulenkörper eingebracht wird. Im linken Teil von Abbildung 3-16 ist dieses Gerüst abgebildet. Im rechten Teil ist zu erkennen, dass es strukturgebend auf die Form des synthetisierten Monolithen gewirkt hat [101].

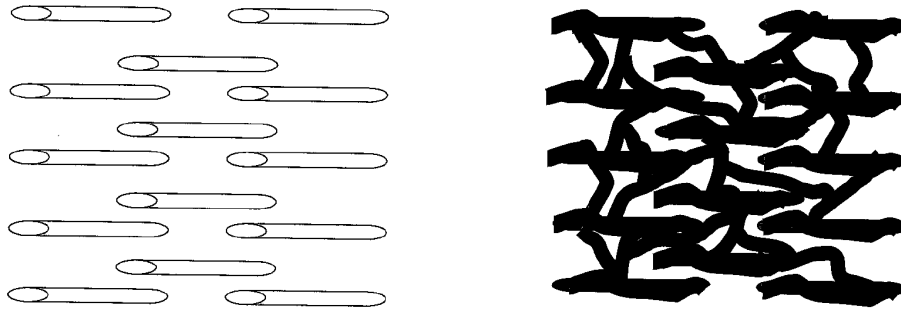


Abbildung 3-16: Verwendung eines strukturgebenden Elementes zur Monolithensynthese; links: rohes Template; rechts: Template von monolithischer Phase umhüllt; entnommen aus [101].

M. Morbidelli et al. hingegen verwenden einen Polymer-Latex als strukturgebendes Basis-material. Die Latex-Partikel werden in einem als „*Reactive Gelation*“ bezeichneten Prozess zunächst aggregiert, anschließend durch Zugabe von frischem Monomer gequollen und durch eine folgende Polymerisation dieses Monomers in ihrer Struktur fixiert, um einen Monolithen auszubilden (s. Abb. 3-17) [102]. Der Vorteil dieses Ansatzes ist, dass die eingesetzten Partikel schon eine sehr gleichmäßige Struktur über das gesamte Innenvolumen vorgeben. Wird ein Monolith dagegen aus flüssigen Edukten erzeugt, kann es bei einem zylinderförmigen Gehäuse zur Ausbildung einer inhomogenen Struktur kommen, wobei sich das obere und das untere Ende des entstandenen Monolithen voneinander unterscheiden.

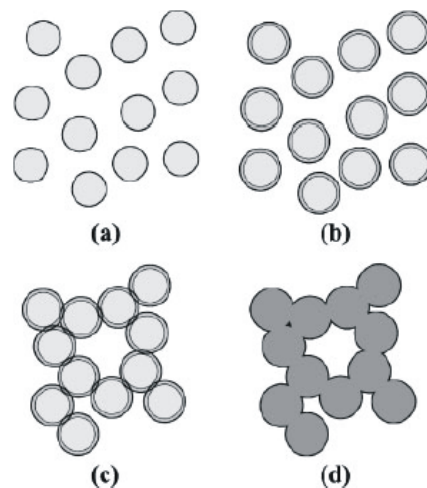


Abbildung 3-17: Herstellung einer monolithischen Phase durch „*Reactive Gelation*“ von Latexpartikeln: a) Herstellung der Latex-Teilchen via Emulsionspolymerisation; b) Quellen der Partikel; c) Bildung eines Gels; d) Fixierung der Struktur durch nachträgliche Polymerisation; entnommen aus [102].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Monolithen aus flüssigen Edukten im ungerührten System hergestellt. Mehrheitlich wurden für die Synthese Säulenkörper mit einem

Innendurchmesser von 4 mm verwendet, um später ohne großen Aufwand Messungen an den vorhandenen HPLC-Anlagen durchführen zu können. In Abschnitt 9 werden die durchgeführten Experimente zur Vermeidung von Lücken zur Wandung beschrieben.

3.1.3. Weitere Ausführungsformen stationärer Phasen

Außer den bisher aufgeführten sollen noch zwei weitere Ausführungsformen kurz vorgestellt werden.

Neben Trennsäulen, die mit sphärischen Partikeln gefüllt sind, und solchen, die aus einer monolithischen Phase bestehen, gibt es auch so genannte enkapsulierte Phasen. Dabei werden die Säulen zunächst mit Silika-Partikeln gepackt und anschließend mit einer Schicht aus Polystyrol-Divinylbenzol überzogen und somit miteinander verbunden, wie es beispielsweise *R. Bakry et al.* sowie *C. Huck et al.* in ihren Arbeiten beschreiben. [103, 104] Das Produkt gleicht somit dem von *M. Morbidelli et al.* durch *Reactive Gelation* erzeugten.

Abbildung 3-18 zeigt einen Vergleich von sphärischen PS/DVB-Partikeln, einem PS/DVB-Monolithen und mit PS/DVB enkapsulierten Silika-Partikeln.

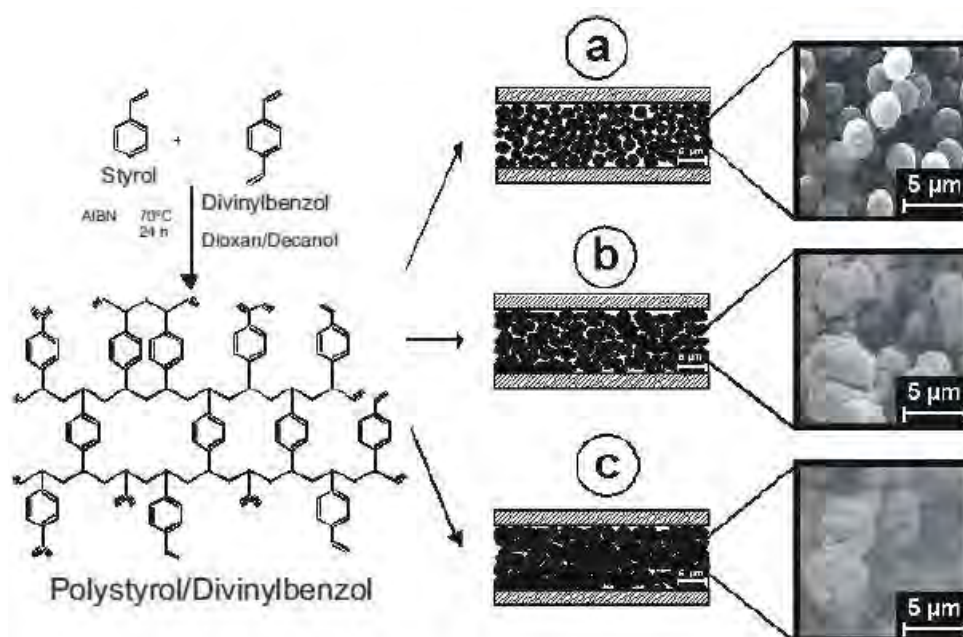


Abbildung 3-18: Struktureller Vergleich von (a) gepackten, (b) monolithischen und (c) enkapsulierten stationären Phasen; entnommen aus [104].

Durch diese Art der Aufbereitung wird neben den strukturellen Vorteilen der monodispersen Silika-Partikel einerseits und der monolithischen Form andererseits auch genutzt, dass der Überzug aus dem organischen Harz gegenüber basischen und sauren Eluenten stabil ist.

Werden Kapillaren als Trennstrecke eingesetzt, gibt es auch die Möglichkeit, oberflächenbeschichtete Systeme herzustellen, bei denen nur die Kapillarwand funktionalisiert wird, während das Innere der Kapillare offen bleibt (s. Abb. 3-19). Solche Systeme werden üblicherweise in der Gaschromatographie eingesetzt, finden aber auch in kapillar-

elektrochromatographischen sowie anderen flüssigchromatographischen Methoden Anwendung [105].

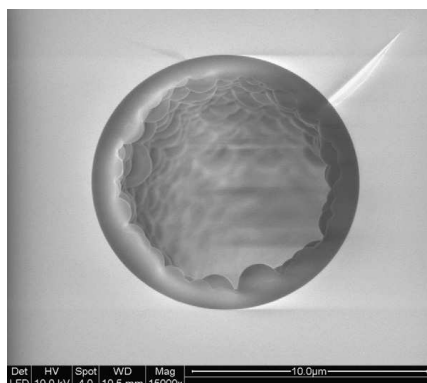


Abbildung 3-19: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer wandbeschichteten Kapillare bei 15.000facher Vergrößerung; entnommen aus [106].

3.2. Basismaterial

Neben der Ausführungsform ist das jeweilige Basismaterial ein entscheidendes Charakteristikum einer stationären Phase. Es gibt sowohl anorganische als auch organische Phasen. Im Folgenden soll zunächst ein kurzer allgemeiner Überblick gegeben werden, bevor dann auf Polystyrol/Divinylbenzol im Speziellen eingegangen wird.

3.2.1. Anorganische Basismaterialien

Anorganische Phasen bestehen in der Regel aus Oxiden der Elemente Silizium, Aluminium, Titan und Zirkonium. Sie alle zeichnen sich durch endständige Metall-OH-Gruppen und durch Metall-Sauerstoff-Metall-Bindungen aus [107]. Als wichtigstes anorganisches Material wird Kieselgel in verschiedenen Modifikationen verwendet. Da dieses Material aus einem festen dreidimensionalen, allerdings nicht kristallinen Grundgerüst aus mit Sauerstoff verbrückten Siliziumatomen aufgebaut ist, ist es sehr druckstabil. Außerdem treten beim Wechseln der Lösungsmittel keine Quell- oder Schrumpfeffekte auf. Weiterhin sind diese Phasen auch thermisch stabil.

Mit geeigneten Herstellungsverfahren ist es möglich, sphärische Partikel mit engen Größenverteilungen zu erzeugen, so dass nach dem Packen Trennsäulen mit hohen chromatographischen Effizienzen entstehen. Ebenso ist es möglich, auch monolithische Phasen aus Silikagelen herzustellen [39, 93].

Ein weiterer Vorteil der Verwendung von Kieselgel als stationäre Phase ist, dass im Gegensatz zu Polymerphasen mit aromatischen Grundgerüsten kaum unerwünschte Wechselwirkungen zwischen den Analyten und dem Grundgerüst auftreten [108].

Für bestimmte chromatographische Fragestellungen können Kieselgelphasen ohne eine weitere Funktionalisierung eingesetzt werden. Die endständigen Siliziumatome sind dann mit einer isolierten oder in der geminalen Form mit bis zu drei Hydroxygruppen abgesättigt.

Diese hydrophilen Gruppen ermöglichen den Analyten ein Vordringen zur stationären Phase, wo es dann zur Adsorption kommt. Daneben liegen noch hydrophobe Siloxan-Gruppen vor [109].

Für eine Funktionalisierung des Kieselgels stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, wobei tendenziell höhere Kapazitäten erreichbar sind als bei organischen Phasen [107].

Nachteilig bei der Verwendung von stationären Phasen auf Kieselgelbasis ist die mangelnde Stabilität gegenüber fluoridhaltigen Lösungen und gegenüber dem pH-Wert der mobilen Phase. Sie können nur in pH-Bereichen zwischen 2 und 7 eingesetzt werden. Bei einer Anwendung in der Anionenchromatographie können somit wegen der dort eingesetzten stark basischen Eluenten Probleme auftreten. Da in der Kationenchromatographie eher schwache Säuren als Eluenten eingesetzt werden, ist der Einsatz von Kieselgelphasen hier weniger problematisch.

3.2.2. Organische Basismaterialien

Neben den anorganischen gibt es auch organische Phasen, die auch als „Harze“ bezeichnet werden. Außer PS/DVB werden beispielsweise Polyacrylate und Polymethacrylate sowie Polyvinylalkohole als Basismaterialien verwendet [39, 107]. Neben den weit verbreiteten partikulären Phasen sind auch monolithische bekannt.

Ein großer Vorteil der organischen Harze ist, dass sie pH-stabil sind und daher gut in der Ionenchromatographie eingesetzt werden können. Außerdem kann eine Vielzahl von verschiedenen Monomeren eingesetzt werden, so dass hinsichtlich der Funktionalität der stationären Phase Flexibilität herrscht.

Nachteilig sind eine gegenüber den Silika-Phasen verminderte Druckstabilität sowie das in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlich stark auftretende Quellen der Materialien, was zu einer solvensabhängigen Porosität führt.

Polystyrol-Divinylbenzol

Wie in Abschnitt 1 dargestellt, steht Polystyrol-Divinylbenzol im Vordergrund dieser Arbeit. Sowohl Copolymerisate aus Styrol und Divinylbenzol als auch solche aus Polystyrol und Divinylbenzol werden als „PS/DVB“-Phasen bezeichnet. Sie sind die am häufigsten verwendeten organische Phasen in der Chromatographie. Wie schon beschrieben liegt ihr Vorteil vor allem in der chemischen Stabilität gegenüber den in der Ionenchromatographie verwendeten Eluenten und den eingesetzten Analyten. Außerdem sind sie druckstabiler als zum Beispiel Methacrylatphasen.

Styrol bildet bei der Polymerisierung vor allem Ketten aus. Daher wird Divinylbenzol als Quervernetzer eingesetzt, so dass sich eine dreidimensionale Raumnetzstruktur ausbildet. Je höher der Anteil an DVB ist, desto größer ist die mechanische Stabilität der so hergestellten Phasen und desto weniger stark ist ihr Quellvermögen in verschiedenen Eluenten. Zusätzlich wird die chemische Inertheit erhöht. Während Polystyrolketten auch mit einer Masse von

mehreren Millionen Mol pro Gramm noch in Tetrahydrofuran löslich sind, ist PS/DVB völlig unlöslich.

Über den Quervernetzeranteil kann außerdem Einfluss auf die Porosität genommen werden [3, 4]. In Abbildung 3-20 ist ein Modell zu sehen, womit *F. Nevejans* und *M. Verzele* zeigen, wie schon durch die Quervernetzung mit einem einzelnen DVB-Molekül Mikroporosität entsteht. Sie beschreiben PS/DVB als eher heterogenes Material, da Divinylbenzol reaktiver ist als Styrol [110]. Daher findet nicht nur die Copolymerisation, sondern auch eine Homopolymerisation statt, so dass DVB-reiche Abschnitte entstehen. Außerdem reagieren nicht alle Vinylgruppen ab, wie es auch *H. W. Stuurman et al.* bestätigen [111]. In Abschnitt 3.4.1 wird darauf eingegangen, warum das Vorhandensein dieser freien Doppelbindungen für die vorliegende Arbeit von großer Wichtigkeit sein kann.

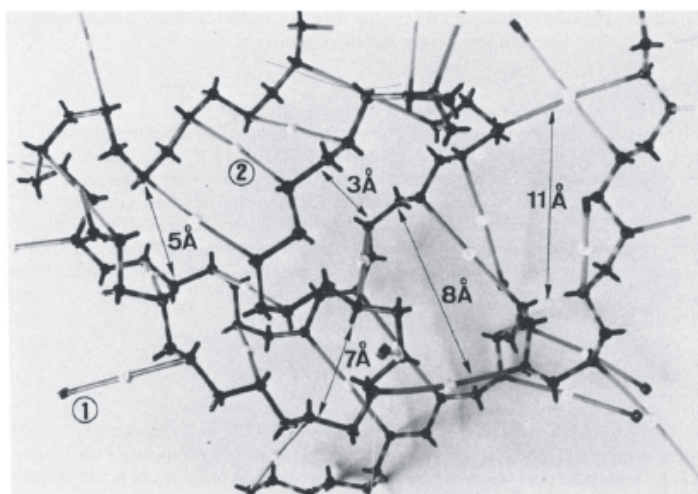


Abbildung 3-20: Model der porösen Struktur von PS/DVB; „1“ bezeichnet freie Doppelbindungen; „2“ bezeichnet Phenylen-Gruppen; entnommen aus [110].

PS/DVB-Phasen sind unpolar und stark hydrophob. Analyten wie Alkylbenzene können ohne weitere Funktionalisierung unter Umkehrphasen-Bedingungen auf ihnen getrennt werden. Dies wird in Abschnitt 7 deutlich, worin Untersuchungen an einigen der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten sphärischen, nicht funktionalisierten PS/DVB-Chargen beschrieben werden.

Die Wechselwirkungen mit dem unpolaren Grundgerüst können allerdings auch zu Problemen führen. Einige leicht polarisierbare Analyten wie Nitrat und Blei in der Ionenchromatographie oder langkettige Polymere sowie aromatische Analyten in der Größenausschlusschromatographie wechselwirken mit dem π -Elektronengerüst der stationären Phase, so dass stark *tailende* Peaks auftreten. Daher ist die Trennleistung von PS/DVB-Phasen gegenüber der von polarerer organischen oder anorganischen Phasen vermindert.

Dennoch ist PS/DVB für viele Anwendungen sehr gut geeignet, da bei diesem Material einerseits eine Einstellung der Porosität vorgenommen und andererseits eine Vielzahl an verschiedenen Funktionalitäten eingeführt werden kann.

Außerdem sind die Ausgangsstoffe gut verfügbar und die Synthesewege variabel. So können durch verschiedene Syntheseverfahren sowohl sphärische Partikel in einem breiten Größenbereich als auch monolithische Phasen hergestellt werden.

3.2.3. Gemischte Phasen

Wie es bereits in Abschnitt 3.1.3 beschrieben wurde, gibt es auch stationäre Phasen, die sowohl einen anorganischen als auch einen organischen Anteil besitzen. Sowohl bei den schon beschriebenen mit PS/DVB enkapsulierten als auch bei den so genannten *Schomburg*-Phasen liegt ein anorganischer Kern vor, der mit einem organischen Polymer beschichtet ist. Es besteht keine kovalente Bindung dieser Schicht an das anorganische Trägermaterial.

Während die Struktur der enkapsulierten Phasen eher derjenigen von monolithischen Phasen entspricht, liegen *Schomburg*-Phasen partikulär vor. Sie werden hergestellt, indem zunächst ein präfunktionelles Copolymer wie beispielsweise Polybutadienmaleinsäureanhydrid, welches neben den eigentlichen funktionellen Gruppen auch polymerisationsfähige Doppelbindungen aufweist, auf die Kieselgelpartikel aufgezogen wird. Anschließend führt die Polymerisation der ungesättigten Kohlenstoffbindungen zu einer Quervernetzung und der Entstehung eines immobilisierten Polymerfilms, der die Silika-Partikel komplett umschließt [112].

Die Vorteile einer solchen Beschichtung sind, dass sowohl die guten mechanischen als auch die strukturellen Eigenschaften des verwendeten Kernmaterials erhalten bleiben. So entsteht im Falle der enkapsulierten Phasen eine homogene Grundstruktur sowohl in der Länge als auch im Querschnitt der quasimonolithischen Phase, während bei den *Schomburg*-Phasen die enge Partikelgrößenverteilung der Silika-Phase erhalten bleibt. Weitere Vorteile sind, dass durch die Beschichtung die pH-Stabilität erhöht wird und dass die Adsorption an der Oberfläche des Trägermaterials vermindert wird.

Nachteilig bei diesen Verfahren ist jedoch, dass keine kovalente Bindung zwischen dem Trägermaterial und der funktionellen Schicht vorliegt. Dadurch kann es zum Ablösen der Beschichtung kommen, wodurch dann die Reproduzierbarkeit und die Kapazität herabgesetzt werden.

3.3. Porosität

Eine weitere entscheidende Eigenschaft, welche eine stationäre Phase auszeichnet, ist ihre Porosität. Wichtige Parameter sind dabei der mittlere Porendurchmesser Φ_{50} , das spezifische Porenvolumen $V_{p,s}$ sowie die spezifische Oberfläche S_s .

Die Porengröße bestimmt, welche Analyten sich der kompletten Oberfläche nähern können und welche gegebenenfalls sterisch gehindert oder gar ausgeschlossen werden. Daher sind auch die Porengrößenverteilung sowie das Quellverhalten im jeweiligen Eluenten von großer Wichtigkeit.

Die Porosität hat außerdem einen entscheidenden Einfluss auf die spezifische Oberfläche einer Trennstrecke, wie in Abschnitt 3.1.1 erläutert wurde. Diese wiederum bestimmt zum einen die erreichbare Kapazität und zum anderen die Häufigkeit der Wechselwirkungen zwischen Analyt und stationärer Phase.

Nach der *International union of pure and applied chemistry* (IUPAC) werden verschiedene Arten von Porosität unterschieden [113]:

- Mikroporen im Bereich kleiner 2 nm erhöhen die Oberfläche eines Materials stark, sind aber für viele Analyten nicht zugänglich.
- Mesoporen liegen im Bereich zwischen 2 nm und 50 nm und können die Kapazität eines funktionalisierten Materials deutlich steigern. Wenn sie oberflächennah sind, wird dabei der Massentransport nicht verschlechtert.
- Wenn Makroporen, die größer als 50 nm sind, sehr tief sind, kann es hingegen zu einem verschlechterten Massentransport kommen.

Außerdem gibt es noch das Phänomen der Gelporosität. Die betreffenden Poren sind nur im gequollenen Zustand der jeweiligen Phase erkennbar und die Porosität der Phase ist daher vom jeweiligen Eluenten abhängig [5].

Wie Abbildung 3-20 zeigt, entsteht schon alleine durch die Quervernetzung einzelner Ketten oder Kettenglieder bei der Synthese von organischen Polymeren Gel- und Mikroporosität. Meso- und Makroporen dagegen entstehen durch eine Phasentrennung während der Synthese der stationären Phasen, wenn entstehende Polymerketten in der Matrix nicht mehr löslich sind und sich daher zu immer größeren Sphären zusammenballen. In Abbildung 3-21 stellt *R. Fußler* auf Basis von Untersuchungen von *C. Cheng et al.* die Entstehung von Porosität bei der Synthese von sphärischen Polymerpartikeln aus mit DVB und Verdünner gequollenen Polystyrol-Saateilchen dar. Diese Form der Synthese wird in Abschnitt 4.2.3 beschrieben wird [4, 114].

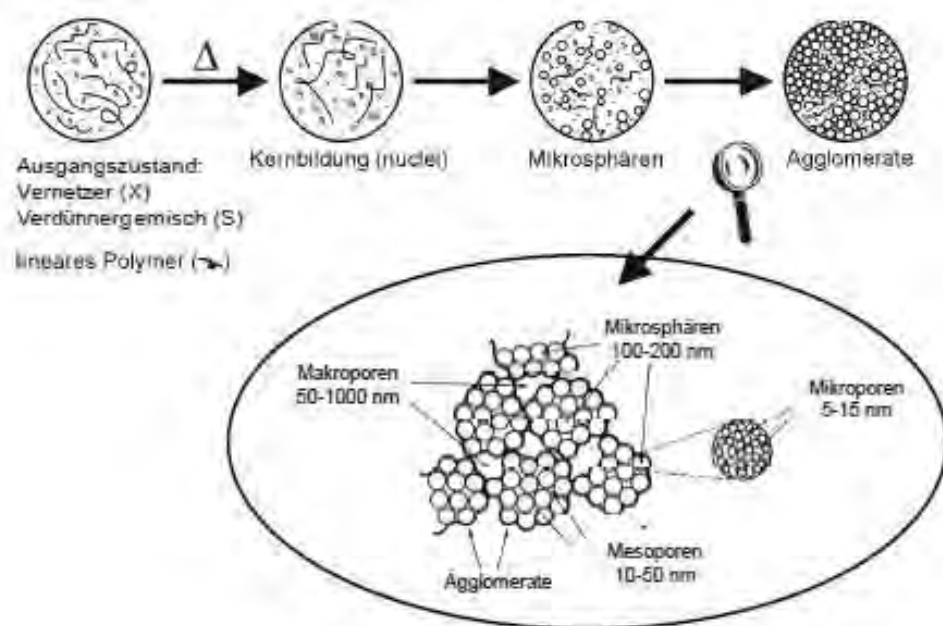


Abbildung 3-21: Schematische Darstellung der Entstehung von Porosität bei der Synthese von sphärischen Polymerteilchen aus gequollenen Saateilchen; entnommen aus [4].

Die gequollenen Saateilchen liegen stabilisiert als Suspension in einer wässrigen Matrix vor. In ihnen sind neben den sie bildenden linearen Polymerketten auch der Quervernetzer, der Verdünner und der Radikalstarter als homogenes System vorhanden. Wenn der Radikalstarter thermisch aktiviert wird, bilden sich aufgrund der höheren Reaktivität zunächst DVB-reiche Polymere, die teilweise noch Vinylgruppen besitzen. Durch die Reaktion dieser Gruppen mit

anderen entstehen nach einiger Zeit quervernetzte Kerne (*nuclei*). Diese wachsen weiter und ballen sich schließlich kugelförmig zu gelartigen Mikrosphären zusammen. Verantwortlich dafür ist die Grenzflächenspannung der gebildeten Copolymere gegenüber dem Verdünner und den Polystyrolketten, in denen das Copolymer nicht löslich ist. Das System ist somit nicht mehr homogen, sondern besteht aus einer Phase, die reich an Copolymer ist und einer, welche die Polystyrolketten, den Verdünner und noch nicht abreagierte Quervernetzermoleküle enthält. Durch Zusammenlagerung und weitere Vernetzung der Mikrosphären entsteht Mesoporesität. Makroporen bilden sich schließlich, wenn sich solche kleinen Agglomerate zu größeren vereinen.

Wann es während des Syntheseverlaufs zur Phasenseparation kommt und wie die Partikel später hinsichtlich ihrer porösen Struktur beschaffen sind, kann über die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches und über die Temperatur gesteuert werden. Neben der Länge der vorhandenen Polystyrolketten spielen vor allem das Verhältnis von Verdünner zu Quervernetzer sowie die Beschaffenheit des Verdünners eine Rolle. Besteht der Verdünner aus Komponenten, die das entstehende Polymer schlecht lösen, tritt die Phasentrennung früher ein als wenn der Solvens-Anteil hoch ist.

Die entstandenen Poren sind zunächst mit Verdünner und übrig gebliebenen Edukten gefüllt, die durch eine so genannte Porenextraktion entfernt werden müssen, bevor ein Einsatz als stationäre Phase erfolgen kann. Ein Teil der kleinen Poren geht dabei verloren, weil die nach dem Entfernen des Verdünners entstehenden Hohlräume sich zusammenziehen [4].

J. Seidl et al. sowie *W. Sederel* und *G. De Jong* beschreiben, wie sich poröse Eigenschaften von (Poly-)Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren während einer Synthese durch die Zugabe von bestimmten Substanzen grundsätzlich steuern lassen. Dabei ist die Art der Durchführung - ob beispielsweise in Form von Tröpfchen bei der Suspensionspolymerisation oder als Reaktion in homogener Phase - zunächst nicht relevant. Die Autoren betrachten drei verschiedene Strategien der Einflussnahme [115, 116]:

- **Zusatz von inerten Quellungsmitteln (*porous by solvent*):**
Durch die Zugabe einer inerten Substanz, die als Lösungsmittel für das entstehende Copolymer wirkt, erhöht sich vor allem die Gelporesität, da eine späte Phasentrennung stattfindet. Erst bei höheren Konzentrationen an Quervernetzer tritt auch eine makroporöse Struktur auf.
Mögliche Lösungsmittel sind beispielsweise Toluol oder Dichlorethan.
- **Zusatz von Fällungsmitteln (*porous by precipitator*):**
Wird dem System eine Substanz, in der das entstehende Copolymer nicht löslich ist, zugegeben, entstehen Polymere mit großen Poren und entsprechend hohen Porenvolumina.
Mögliche Fällungsmittel für PS/DVB sind unter anderen aliphatische Kohlenwasserstoffe und Alkohole.
- **Zusatz einer hochmolekularen Komponente (*porous by macromolecular material*):**
Durch den Zusatz einer hochmolekularen Substanz kommt es schon früh zur Phasentrennung und es entstehen makroporöse Polymere. Dabei wirkt sich nicht nur

die Konzentration, sondern auch das Molekulargewicht und die Art des zugesetzten Polymers auf die Entstehung der Poren aus. Je weniger sich das entstehende Copolymer und das zugesetzte Polymer chemisch ähneln, desto stärker ist die Wirkung.

Neben Polystyrolen können beispielsweise auch Polyacrylsäureester zur Steuerung der Porosität eingesetzt werden.

Letztlich ist aber immer die gesamte Zusammensetzung des Systems entscheidend. Vor allem die Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten zueinander sind wichtig für die Entstehung einer porösen Struktur. Außerdem können die drei Strategien auch in Kombination eingesetzt werden.

Im Arbeitskreis von A. Seubert wurden dazu Untersuchungen von K. Köhler und R. Füßler durchgeführt, auf denen diese Arbeit aufbaut. In der schließlich von ihnen entwickelten Standardsynthese wird Toluol als Lösungsmittel und Verdünner eingesetzt, während die Polystyrolketten aus dem jeweils verwendeten Saatlatex als makromolekularer Zusatz wirken [3, 4].

3.4. Funktionalisierung

Sowohl für anorganische als auch für organische Phasen gibt es eine Vielzahl an Möglichkeiten, um der analytischen Fragestellung entsprechende funktionelle Gruppen einzuführen. Neben einfachen Funktionalitäten, wie beispielsweise einer Sulfonsäuregruppe in der Ionenaustauschchromatographie, gibt es auch sehr komplexe Systeme bis hin zu chiralen stationären Phasen oder solchen, die auf einen spezifischen Analyten hin entwickelt wurden, wie beispielsweise J. Porath *et al.* es für die Affinitätschromatographie von Proteinen beschreiben [39, 19, 80, 43, 117]. Da innerhalb dieser Arbeit ausschließlich Polystyrol-Divinylbenzol als Trägermaterial verwendet wurde, wird auch nur auf dessen mögliche Funktionalisierung eingegangen.

PS/DVB-Phasen können auf unterschiedlichste Weise funktionalisiert werden. Einige mögliche funktionelle Gruppen wurden bereits in Tabelle 2-1 aufgeführt. Einen Überblick über weitere funktionelle Gruppen bieten C. Huck und G. Bonn in ihrem *Review* aus dem Jahr 2005. Es gibt demnach zwei hauptsächlich genutzte Ansätze, um funktionelle Gruppen einzubringen [118]:

- Funktionalisierung des aromatischen Grundgerüsts;
- Funktionalisierung durch das Einbringen mehrerer Monomere bei der Synthese;

Typische Reaktionen, die am aromatischen Grundgerüst stattfinden, sind elektrophile aromatische Substitutionen wie Sulfonierungen mit konzentrierter Schwefelsäure, Aminierungen und Chloromethylierungen [118, 119]. Bei dieser Art der Funktionalisierung befinden sich die funktionellen Gruppen direkt auf der Oberfläche der stationären Phase und

somit auch in den Poren, da die eingesetzten Edukte aus kleinen Molekülen bestehen. Dadurch können zwar sehr hohe Kapazitäten erhalten werden, jedoch ist die chromatographische Effizienz derart funktionalisierter stationärer Phasen nicht sehr hoch. Dies liegt einerseits daran, dass die Analyten auch in tieferen Poren mit den Gruppen reagieren können, woraus ein schlechter Massentransport resultiert. Andererseits kann es neben der Wechselwirkung mit den oberflächennahen funktionellen Gruppen auch zu Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial kommen.

Direkt funktionalisierte hochkapazitive sulfonierte Materialien werden daher vor allem genutzt, um aminierte Latexpartikel elektrostatisch anzubinden und somit *pellikulare* Anionenaustauscher mit höheren Effizienzen herzustellen.

A. Klingenberg und A. Seubert beschreiben, dass die ionenchromatographische Leistungsfähigkeit von Materialien, welche ausgehend von einer *Friedel-Crafts*-Acylierung sulfopropionyliert wurden, diejenige von direkt mit Schwefelsäure sulfonierten Phasen übersteigt, da sich zwischen der Austauschergruppe und dem Trägermaterial noch eine Abstand generierende Einheit befindet (s. Abbildung 3-22) [120]. Diese Ergebnisse wurden von C. Seidel und K. Schabram in späteren Untersuchungen bestätigt [13, 60].

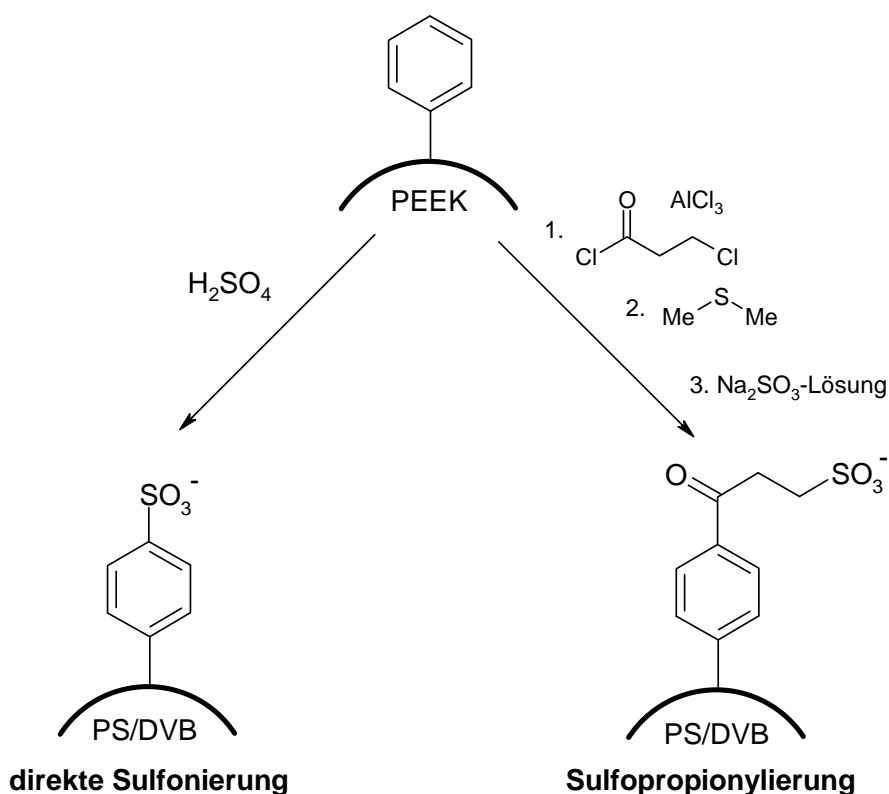


Abbildung 3-22: Vergleich eines direkt sulfonierten Materials mit einem sulfopropionylierten; nach [13].

Auch durch *Friedel-Crafts*-Alkylierungen wird erreicht, dass sich zwischen der funktionellen Gruppe und der Polymeroberfläche ein Abstand befindet. Da durch das Verwenden größerer Reaktanden die Funktionalisierung in tiefen schmalen Poren sterisch gehindert wird, lässt sich so der Massentransport verbessern.

Ein zweiter Ansatz zur Funktionalisierung von PS/DVB ist es, während der Synthese neben Divinylbenzol weitere styrolähnliche funktionelle Monomere wie 4-Vinylbenzylchlorid

einzusetzen. Auch Synthesen, die von mit Monomer gequollenen Polystyrollatices ausgehen, können so modifiziert werden. Es entstehen dabei Austauscher mit fest im Netzwerk verankerten Gruppen. Ein Teil dieser Gruppen liegt jedoch im Kern des Partikels und ist für die Analyten nicht zugänglich, so dass mehr an funktionellem Monomer eingesetzt werden muss, als es für die Wechselwirkung mit den Analyten notwendig wäre [118].

Eher selten wird die Möglichkeit genutzt, unter Verwendung starker Basen eine Metallierung am Polymer durchzuführen, um dieses Produkt dann später mit geeigneten Elektrophilen umzusetzen. Die Reaktion findet dabei nicht nur am Aromaten, sondern auch an der benzyllischen Position statt, so dass sehr hohe Kapazitäten erhalten werden können [118].

Ein weiterer Ansatz, funktionelle Gruppen auf PS/DVB anzubringen, ist das Umsetzen von nicht abreagierten Vinylgruppen mit geeigneten Reagenzien. Hier eignen sich beispielsweise funktionelle Vinylbenzole, die durch radikalische Addition an den Träger gebunden werden. Wie bereits in Abschnitt 1 dargestellt, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausgehend von den Untersuchungen von *M. Raskop* kationische Monomere verwendet, um über eine Pffropfpolymerisation Anionenaustauscher herzustellen [7]. Daher wird diese Form der Funktionalisierung im nächsten Abschnitt gesondert erläutert.

Für alle Funktionalisierungsprinzipien gilt natürlich, dass im Anschluss an eine erste Modifizierung des Trägermaterials Reaktionen zum Einführen weiterer Gruppen folgen können. So steht eine Vielzahl an möglichen funktionellen Gruppen zur Verfügung, die der jeweiligen analytischen Fragestellung angepasst werden kann.

3.4.1. Herstellung pffropfpolymerisierter Anionenaustauscher

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, wurden die hergestellten PS/DVB-Phasen mittels einer Pffropfpolymerisation nach *M. Raskop* funktionalisiert [6]. Dafür wurde das Polymer nach der in Abschnitt 11.4.7 beschriebenen Vorschrift in einem Gemisch aus Wasser und Ethanol suspendiert und mit N-Vinylbenzyl-N,N,N-Diethanolmethylammoniumchlorid (VB-DEMA), einem ionischen Monomer mit tensidartiger Struktur, umgesetzt. In Abbildung 3-23 ist dieses Monomer abgebildet.

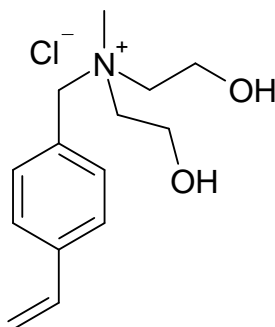


Abbildung 3-23: VB-DEMA; eingesetztes Monomer für die Funktionalisierung der PS/DVB-Chargen im Rahmen der vorliegenden Arbeit.

Es handelt sich bei dieser Form der Funktionalisierung um eine radikalische Additionsreaktion der Doppelbindung des Monomers an die stationäre Phase. Diese Addition findet wahrscheinlich nur auf der Oberfläche und in den Makroporen statt. Als Produkt entsteht somit ein oberflächenfunktionalisierter Anionenaustauscher mit einer quartären Ammoniumfunktionalität.

Als Besonderheit erweist sich die steuerbare Reaktionsführung, die so eingestellt werden kann, dass die funktionellen Gruppen vermehrt Ketten bilden und sich büstenförmig auf der Oberfläche und in größeren Poren des Trägermaterials anordnen. Wie *T. Gründling* und *V. Theis* in ihren Untersuchungen zum mechanistischen Verlauf der Reaktion beschreiben, sind dafür das eingesetzte Monomer, die Zusammensetzung der Matrix, der verwendete Radikalstarter sowie das Trägermaterial an sich als steuernde Parameter von Bedeutung [11, 121].

Demnach richtet sich das Monomer aufgrund seiner tensidartigen Struktur wie in Abbildung 3-24 gezeigt auf der hydrophoben PS/DVB-Oberfläche aus. Dies wird durch die verwendete wässrige Matrix gefördert.

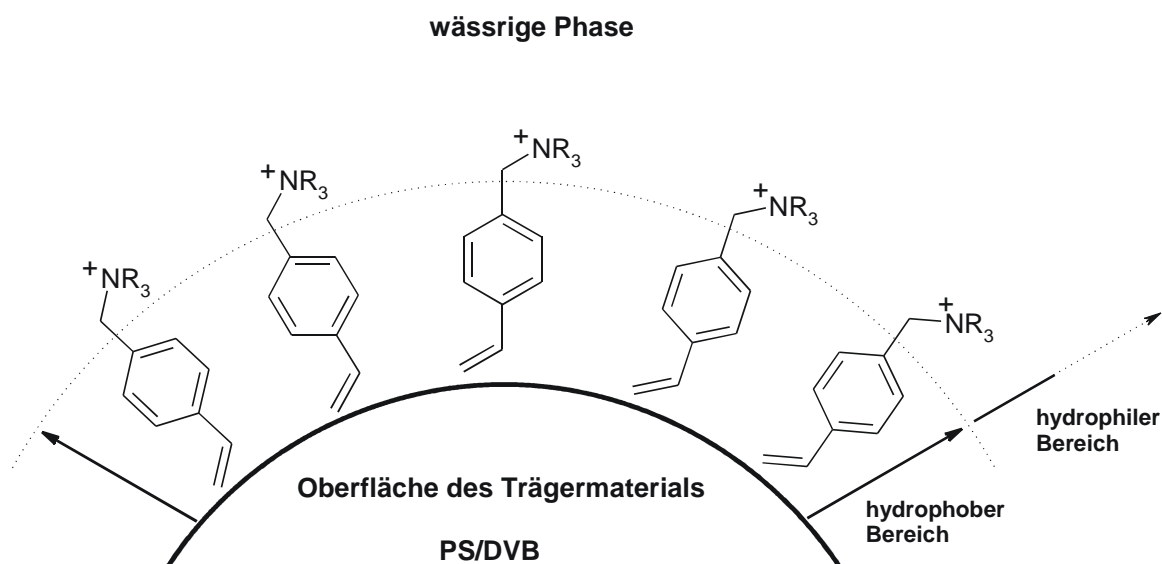


Abbildung 3-24: Ausrichtung des tensidartigen ionischen Monomers an der PS/DVB-Oberfläche; nach [11].

V. Theis beschreibt durch Abbildung 3-25, dass der Grad der Ausrichtung über die Polarität der Matrix gesteuert werden kann. In heterogener Phase ist die Ausrichtung besonders stark, wenn ein hoher Gehalt an Wasser vorliegt. Ein Mindestanteil an Ethanol oder alternativ an Aceton ist allerdings nötig, damit sich die stark hydrophoben PS/DVB-Partikel überhaupt suspendieren lassen. Wird der Anteil an Ethanol gesteigert, sind die Phasengrenze und die daraus resultierende Ausrichtung weniger ausgeprägt. Je ausgeprägter die Ausrichtung der ionischen Monomere ist, desto dichter kann die Oberfläche mit funktionellen Gruppen belegt werden, was zu höheren Austauschkapazitäten führt. Die Austauschkapazität wird außerdem davon beeinflusst, wie gut der verwendete Radikalstarter in der jeweiligen Matrix löslich ist [11].

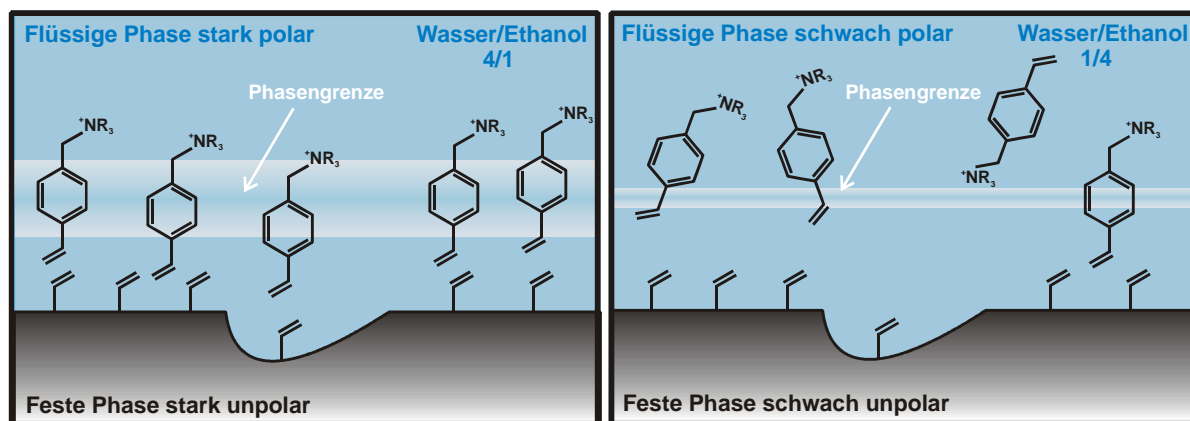


Abbildung 3-25: Ausbildung der Phasengrenzen in Abhängigkeit der Polarität der Matrix; links: hoher Wasseranteil bedingt ausgeprägte Phasengrenze; rechts: hoher Ethanolanteil bedingt schwach ausgeprägte Phasengrenze; nach [11].

Anfänglich wurde von *M. Raskop* angenommen, dass es aufgrund der Abstoßung der ionischen Gruppen untereinander nur zu einer Monolage an angebundenen funktionellen Gruppen kommen würde [6]. *V. Theis* konnte jedoch zeigen, dass es in der wässrigen Matrix zur Homopolymerisation der untersuchten Monomere kommen kann [11]. Daher sind mechanistisch die drei in Abbildung 3-26 dargestellten Reaktionswege möglich und laufen während der Synthese in Konkurrenz zueinander ab.

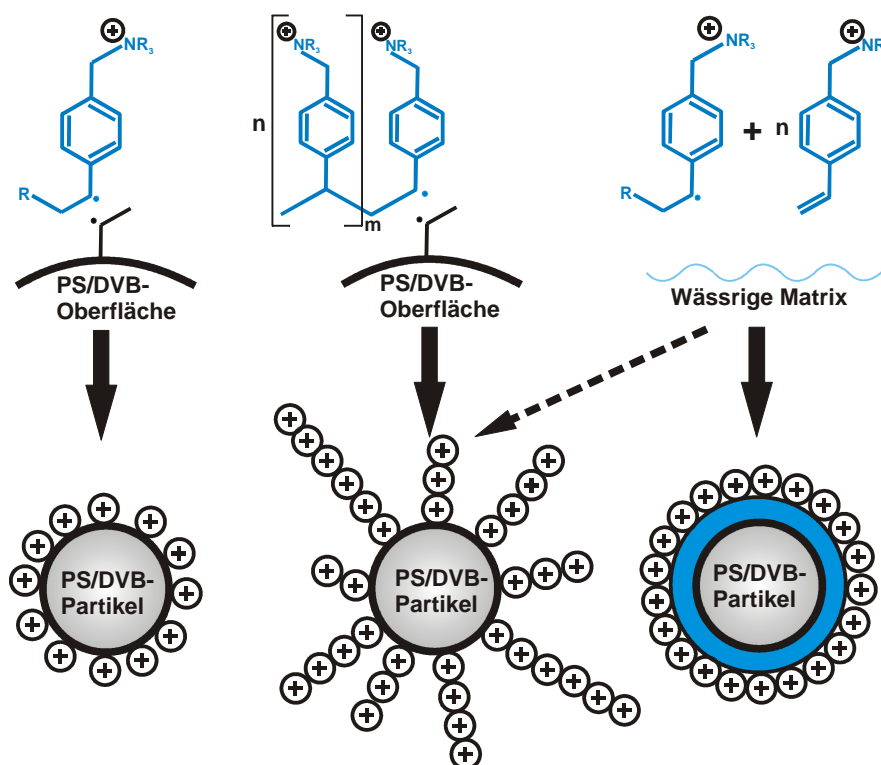


Abbildung 3-26: Vergleich verschiedener möglicher Abläufe der Pfropfpolymerisation; links: Bildung einer kovalent angebundenen Monolage; mittig: Bildung von kovalent angebundenen polyionischen Ketten; rechts: Beschichtung des Polymerpartikels durch hydrophobe Wechselwirkung mit Homopolymerisationsprodukten; nach [11].

Im linken Teil der Abbildung ist die Bildung der Monolage gezeigt. Dazu kommt es, wenn ein Monomerradikal mit einer radikalischen Gruppe am Trägermaterial reagiert. Reagiert dagegen ein am Trägermaterial gebildetes Radikal zunächst mit einem einfachen Monomer-

molekül, bildet sich erneut ein Radikal aus, welches mit weiteren Monomermolekülen reagieren kann, so dass es wie im mittleren Teil der Abbildung zur Ausbildung von polyionischen Ketten kommt. Alternativ können sich solche Ketten schon durch Homopolymerisation in der wässrigen Phase bilden. Kurze Ketten können an das Trägermaterial angebunden werden. Lange Ketten hingegen werden nicht mehr kovalent angebunden, sondern legen sich adsorptiv auf die Trägeroberfläche. Somit entsteht ein beschichteter Träger wie er im rechten Teil der Abbildung schematisch dargestellt ist. Experimentell kann eine solche Beschichtung dadurch nachgewiesen werden, dass die stationäre Phase mit Aceton behandelt wird. Dies führt durch das Fehlen einer kovalenten Anbindung zum Herunterwaschen der Polymerketten und damit zum totalen Verlust der Austauschkapazität.

Bei dem im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewendeten Syntheseverfahren werden das Trägermaterial und das Monomer vorgelegt und der Radikalstarter wird erst nachträglich zugegeben. Dadurch kommt es zur kovalenten Anbindung der Monomere und zur Ausbildung von Ketten. Die Dichte der Ketten auf der Oberfläche des Trägermaterials und somit die Austauschkapazität lassen sich nach *T. Gründling* teilweise durch die Zugabe eines Fremdsalzes wie Natriumchlorid erhöhen, wodurch eine Abschirmung der Ketten untereinander stattfindet [121]. Dadurch liegen die Ketten wahrscheinlich in der so genannten Bürsten-Form vor (s. Abb. 3-27).

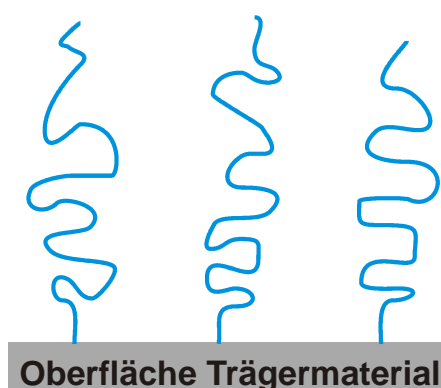


Abbildung 3-27: Schematische Darstellung der Bürstenkonformation von Polymerketten auf der Oberfläche des Trägermaterials; nach [11].

Bei einer weniger dichten Belegung können die Ketten sich teilweise adsorptiv an die Oberfläche anlagern, so dass pilzförmige oder sehr flache („Pfannkuchen“) Knäuel entstehen, wie es in Abbildung 3-28 gezeigt wird.

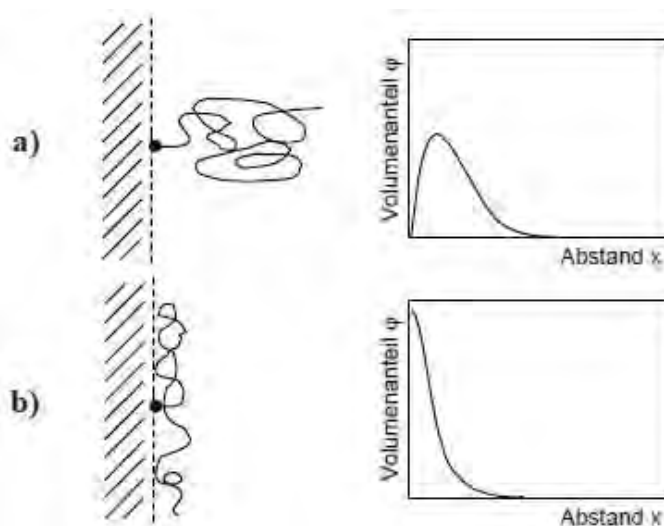


Abbildung 3-28: Schematische Darstellung verschiedener Konformationen von terminal angebundenen Polymerketten und Darstellung der Verteilung der Volumensegmente; a) Pilz-Form; b) Pfannkuchen-Form; entnommen aus [122].

Weiterhin kann die Austauschkapazität innerhalb eines bestimmten Bereiches durch die Menge an verwendetem Monomer sowie durch die Menge an Radikalstarter gesteuert werden [6, 11, 13].

Die Pfropfpolymerisation kann mit verschiedenen Monomeren durchgeführt werden. Entscheidend ist das Vorhandensein einer Gruppe, die zur radikalischen Addition fähig ist. Die tensidartige Struktur hingegen ist nach Untersuchungen von *V. Theis* für die Reaktion an sich nicht unbedingt nötig [123]. Jedoch trägt sie wahrscheinlich dazu bei, dass die Eindringtiefe in das hydrophobe Trägermaterial gering gehalten wird.

Styrolerivate bieten den Vorteil, dass zwischen der vinylischen Gruppe, die zur radikalischen Anbindung an das Trägermaterial fähig ist, und der Austauscherfunktion durch den Phenylring ein Abstand erzeugt wird. Dies verbessert die Trennleistung der hergestellten Phase, weil einerseits weniger sekundäre Wechselwirkungen der Analyten mit dem Trägermaterial auftreten und weil andererseits kleine Poren und das Grundgerüst des Trägermaterials aufgrund einer sterischen Hinderung kaum funktionalisiert werden. Dies führt zu einem verbesserten Massentransport.

Mittlerweile wurden mittels der vorgestellten Pfropfpolymerisation sowohl anionische als auch kationische und zwitterionische Phasen für ein breites Anwendungsspektrum hergestellt. Neben monofunktionellen Monomeren können auch solche mit zwei funktionellen Gruppen erzeugt und verwendet werden. Einige dieser Monomere sind in Abbildung 3-29 aufgeführt.

Die ersten beiden Moleküle können zu Kationenaustauschern umgesetzt werden. Mit Molekül „1“ (4-Vinylbenzolsulfonsäure) lassen sich nach *K. Schabram* stark saure Kationenaustauscher zur Trennung von Übergangsmetallen erzeugen [13]. *A. Rieß* verwendete schwach saure Austauscher, die mit 4-Vinylphenylbernsteinsäure (Molekül „2“) umgesetzt worden waren, um Alkali- und Erdalkalimetallionen simultan zu analysieren [9]. Bei den ionischen Monomeren „3“ und „4“ handelt es sich um Anionenaustauscher. *P. Gödecke* entwickelte difunktionelle Austauscher, wie den unter „3“ dargestellten, für hochkapazitive Trennsäulen, die zur Analytik von Polysacchariden verwendet werden können [12]. Das vierte Monomer

(4-Vinyl-2-Dimethylaminoethanol) kann nach *M. Raskop* als Austauscher für die Trennung der Standardanionen verwendet werden [6].

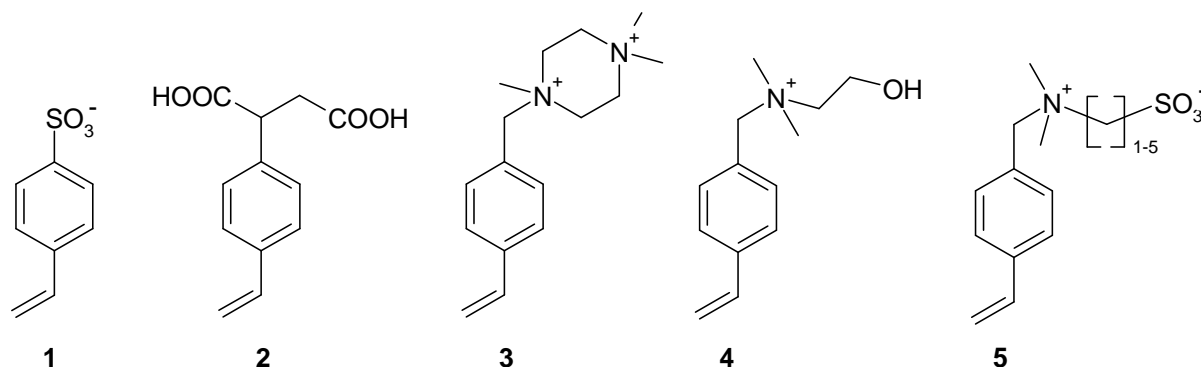


Abbildung 3-29: Beispiele für mögliche ionische Monomere, mittels derer eine Funktionalisierung von PS/DVB nach der von *M. Raskop* eingeführten Pfropfpolymerisation durchgeführt werden kann [6, 9, 10, 12, 13].

Bei dem Monomertyp, der in der Abbildung ganz rechts dargestellt ist, handelt es sich um zwitterionische Sulfobetain-austauscher. Sie wurden von *L. Sonnenschein* beispielsweise zur Trennung von α -Aminosäuren eingesetzt, können aber auch zur Hydrophilen Interaktionschromatographie (HILIC) herangezogen werden, wobei beispielsweise Flavonoide oder Carbonsäuren analysiert werden können [10].

4. Synthese und Charakterisierung stationärer Phasen auf Basis von PS/DVB

In diesem Abschnitt werden die Synthesen der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten PS/DVB-basierten stationären Phasen beschrieben. Dabei werden die zugrunde liegenden theoretischen Hintergründe sowie Einflussmöglichkeiten auf die Synthese erläutert.

Neben der Synthese von Saatlatices, sphärischen Partikeln und monolithischer Phasen wird auch auf Möglichkeiten zur Charakterisierung eingegangen.

4.1. Radikalische Polymerisation

Bei allen hergestellten Materialien handelte es sich um Polymere. Das sind große Moleküle, die aus einzelnen, als „Monomer“ bezeichneten Einheiten zusammengesetzt sind. Die Verknüpfung dieser Monomere kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen.

Für die sphärischen Phasen wurden zunächst Saatlatices in Form von Polystyrolketten hergestellt. Diese wurden später mit Divinylbenzol verknüpft. Die monolithischen Phasen wurden dagegen hergestellt, indem Styrol und Divinylbenzol parallel in das Reaktionsgemisch gegeben wurden. Da jeweils ein Radikalstarter zugesetzt wurde, handelte es sich bei allen Synthesen um radikalische Polymerisationen.

Diese Form der Polymerisation entspricht, ebenso wie die kationische, die anionische und die koordinative Polymerisation, einer Kettenwachstumsreaktion. Typisch dabei ist, dass die Summenformel einem ganzzahligen Vielfachen der eingesetzten Monomere entspricht. Das heißt, dass durch die Verknüpfung keine Atome oder Atomgruppen abgespalten, sondern nur Bindungen verlagert werden. Daher wird auch von „Additionspolymeren“ gesprochen [124]. Als Beispiel dient in Abbildung 4-1 die Bildung von Polystyrol aus Styrol.

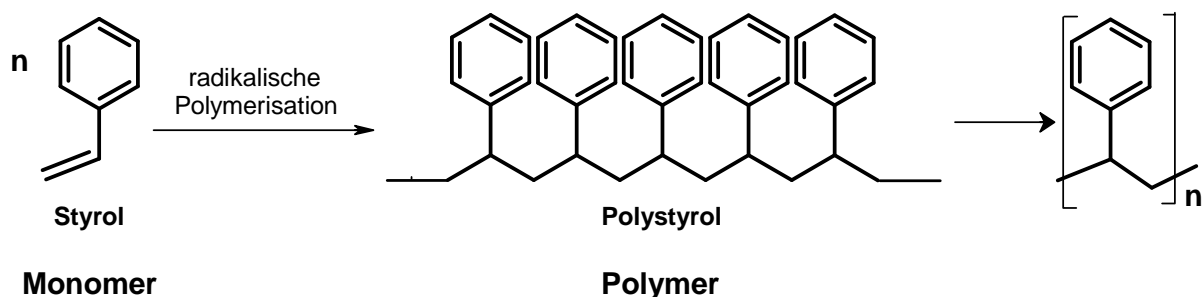


Abbildung 4-1: Radikalische Polymerisation von Styrol zu Polystyrol.

Bei Polykondensationen hingegen werden bei der Reaktion kleine Moleküle wie beispielsweise Wasser abgespalten. Ein Beispiel ist die Synthese von Polyestern aus zwei verschiedenen Monomertypen - einem Alkohol und einer Carbonsäure.

Wenn Moleküle nur eine funktionelle Gruppe besitzen, welche die Polymerisationsreaktion eingehen kann, entstehen meist Ketten. Monomere wie Divinylbenzol hingegen, die zwei aktive Gruppen tragen, bilden räumliche Strukturen aus.

Für radikalische Polymerisationen eignen sich Monomere mit vinyllischen oder allyllischen Doppelbindungen, die radikalisch aktiviert werden können. Die Reaktion verläuft dabei über die drei Stufen „Kettenstart“, „Kettenwachstum“ und „Kettenabbruch“, denen die Radikalbildung vorgelagert ist. Das Radikal, welches die Reaktion starten kann, wird aus dem Radikalstarter oder Initiator I gewonnen, der eine homolytisch spaltbare Bindung aufweist. Die Spaltung kann beispielsweise thermisch initiiert werden.

Die folgenden Gleichungen stellen den Verlauf einer radikalischen Kettenpolymerisation dar. Nach S. Sun und G. Odian wird zunächst ein Initiatorradikal R_I^\bullet erzeugt (s. Gleichung 4-1) [125, 126]. Die Zerfallsrate k_d eines Initiatormoleküls wird üblicherweise durch die Halbwertszeit beschrieben. Da die Radikalbildung langsamer verläuft als die Startreaktion handelt es sich dabei um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.



Der Radikalstarter sollte nicht zu schnell zerfallen, da die Wahrscheinlichkeit einer Abbruchreaktion umso höher ist, je mehr Radikale sich im System befinden. Das heißt auch, dass die Kettenlänge der entstehenden Polymere bei Radikalstartern, die thermisch gespalten werden, über die Temperatur gesteuert werden kann. Je höher die Temperatur ist, desto mehr Initiatorradikale liegen vor und desto häufiger erfolgt eine Abbruchreaktion relativ früh, was gleichbedeutend mit kürzeren Polymerketten ist.

Das Initiatormolekül reagiert nun mit einem Monomer (Gleichung 4-2), was als Kettenstart gilt und das Kettenwachstum (Gleichung 4-3) initiiert. Die Indices der Geschwindigkeitskonstanten stehen für Initiierung (i), Kettenwachstum (p, engl.: *propagation*) und Abbruch (t, engl.: *termination*).



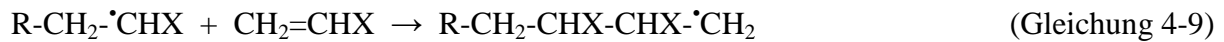
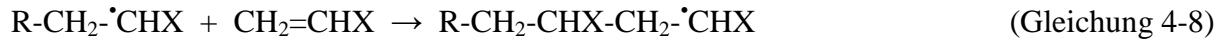
Zum Abbruch der Reaktion kann es auf verschiedene Weisen kommen: Entweder werden zwei Ketten durch Rekombination miteinander gekoppelt (Gleichung 4-4) oder es kommt zur Disproportionierung nach Gleichung 4-5. Die zusätzlichen Indices stehen somit für *coupling* (c) und *disproportionation* (d). Die Rekombination erhöht das Molekulargewicht, während es sich bei der Disproportionierung nicht weiter verändert.



Die oben beschriebenen Vorgänge sind allerdings vereinfacht dargestellt. Innerhalb des Reaktionsgemisches können Radikale beispielsweise auch auf Lösungsmittelmoleküle übertragen werden und es kann zu Störungen beim Reaktionsverlauf kommen [125]. Außerdem kann die Addition theoretisch an zwei verschiedenen Stellen der vinyllischen Bindung stattfinden, wie die Gleichungen 4-6 und 4-7 zeigen.



Dadurch kann es beim Wachstum entweder zu Kopf-Schwanz- (Gleichung 4-8) oder zu Kopf-Kopf-Addukten (Gleichung 4-9) kommen.



Aufgrund geringerer Aktivierungsenergien und sterischer Hinderung tritt allerdings das Produkt aus Gleichung 4-6 häufiger auf, was entsprechend für das Kopf-Schwanz-Addukt gilt.

Ist wie bei der Polystyrolsynthese nur ein Monomer vorhanden, wird bei dem entstehenden Polymer von einem Homopolymer gesprochen. Dem gegenüber stehen Copolymere, in denen mindestens zwei verschiedene Monomere enthalten sind. Die Verknüpfungsmöglichkeiten der verschiedenen Monomere können variieren, weswegen im Folgenden einige Copolymerotypen beschrieben werden.

Befinden sich die Monomere gleichzeitig im Reaktionsgemisch, treten sie gemischt im Polymer auf. Das kann je nach der gewählten Kombination aus Monomeren entweder statistisch (I) oder streng alternierend (II) geschehen. Alternierende Polymere treten dann auf, wenn die Monomere entsprechend steuernde funktionelle Gruppen tragen.

I) ...AABABBABABBAABAAB...

II) ...ABABABABABABABABA...

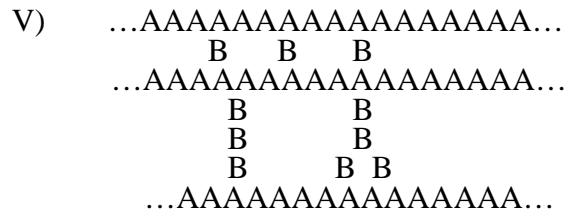
Reagieren die verschiedenen Monomere bevorzugt mit der eigenen Spezies können Blockcopolymere (III) entstehen.

III) ...AAAABBBBAAAABBBBAAAABBBB...

Wenn diese Blöcke verzweigt angeordnet sind, wird von „gepfropften Polymeren“ (IV) gesprochen.

IV) ...AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA...
 B B B
 B B B
 B B B

Wenn das eingesetzte Monomer mehrere aktive Gruppen aufweist, kann eine quervernetzte Struktur erzeugt werden, wie es für PS/DVB der Fall ist. Schema V zeigt ein vereinfachtes Beispiel, wobei zunächst Ketten aus A erzeugt wurden und die Zugabe des Quervernetzgers B erst im Anschluss erfolgte. Natürlich können zusätzlich auch Reaktionen von B untereinander auftreten, wie im unteren Teil angedeutet.



Die zuletzt beschriebene Copolymerform entspricht am ehesten jener der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten sphärischen PS/DVB-Phasen. Die monolithischen Phasen hingegen werden vermutlich einem der drei erstgenannten Typen angehören, da ihre Synthese unter völlig anderen Bedingungen abläuft, wie es in den nächsten Abschnitten erläutert wird.

4.2. Synthese sphärischer Partikel

Die folgenden Abschnitte beschreiben die Synthese der sphärischen Partikel. Zunächst wird die Ausgangslage beschrieben. Im Anschluss daran werden diejenigen Polymerisationsreaktionen, die für das Verständnis der Synthesen entscheidend sind, vorgestellt. Zuletzt werden die Synthesen der Saatlatices und der Polymerpartikel im Detail aufgeführt.

Sphärische Partikel lassen sich mittels verschiedener Verfahren herstellen. Die Wahl ist davon abhängig, welche Eigenschaften das Produkt haben soll. So unterscheiden sich die Verfahren beispielsweise darin, welche Partikeldurchmesser erreicht werden und in der auftretenden Partikelgrößenverteilung. Auch an den apparativen Aufwand werden dabei unterschiedliche Anforderungen gestellt. Grundsätzlich lassen sich zwei Synthesevarianten unterscheiden: Einerseits können die Partikel direkt aus den Edukten synthetisiert werden. Dies geschieht beispielsweise bei radikalischen Dispersionspolymerisationen, Suspensionspolymerisationen (siehe Abschnitt 4.2.1) und Emulsionspolymerisationen (siehe Abschnitt 4.2.2). Andererseits können Partikel auch durch Quellverfahren aus zuvor hergestellten Templaten hergestellt werden. Beispiele hierfür sind das sukzessive Saatverfahren nach *J. Vanderhoff et al.* und das Zweischritt-Quellverfahren nach *J. Ugelstad et al.* (s. Abschnitt 4.2.3) [127, 128].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ging es vor allem darum, Methoden zu entwickeln, mittels derer sphärische PS/DVB-Phasen mit unterschiedlich großen Partikeldurchmessern erzeugt werden können. Als Grundlage wurden dazu zwei in der Arbeitsgruppe von *A. Seubert* bereits etablierte Verfahren gewählt:

- Die PS/DVB-Partikel sollten nach dem in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen *Ugelstad*-Verfahren aus zuvor hergestellten Saatlatices hergestellt werden, indem diese mit Divinylbenzol gequollen und quervernetzt werden.
- Die benötigten Saatlatices sollten nach dem *Goodwin*-Verfahren hergestellt werden, wie es in Abschnitt 4.2.5. beschrieben wird.

Beide Verfahren wurden von *K. Köhler*, *R. Füßler* und *S. Schütze* für die Anwendung zur Synthese von PS/DVB-Partikeln einer Größe von circa 4,6 µm modifiziert [3, 4, 5].

Die für das Verständnis der beiden Verfahren benötigten Grundlagen werden innerhalb der nächsten Abschnitte vermittelt.

4.2.1. Suspensionspolymerisation

Zur Herstellung von sphärischen PS/DVB- und Methacrylatpartikeln, die als chromatographische Phasen verwendet werden sollen, wird häufig die Suspensionspolymerisation eingesetzt, da der zu betreibende Aufwand dabei gegenüber anderen Verfahren gering ist. Bei der Suspensionspolymerisation handelt es sich um eine exotherme Polymerisationsreaktion, die in heterogener Phase stattfindet. Eine wässrige Matrix, in der die nicht wasserlöslichen organischen Komponenten anschließend durch starkes Rühren verteilt werden, wird vorgelegt. Im Gegensatz zu Reaktionen in homogener Phase ist hier ein guter Wärmetransport gewährleistet, was insofern wichtig ist, als dass die Temperatur einen Einfluss auf die Partikelgröße und die Größenverteilung hat [124, 129].

Der Ablauf einer solchen Suspensionspolymerisation gestaltet sich folgendermaßen:

Ein hydrophobes Monomer wird durch kräftiges Rühren in einer wässrigen Phase verteilt. Die so entstehenden Monomertropfchen werden auch als „diskontinuierliche Phase“ bezeichnet, während die wässrige Phase als „kontinuierlich“ gilt. Zugesezte Reagenzien, die die Oberfläche der entstehenden Tropfen stabilisieren, vermeiden zusätzlich neben dem starken Rühren, dass sich mehrere kleine Tropfen wieder zu einem größeren zusammenschließen, wie es der hydrophobe Effekt bedingen würde.

Der zugesezte Initiator ist hydrophob und nur im Monomer löslich, weswegen er sich auf die Monomertropfen verteilt. Die Polymerisation wird dementsprechend in diesen Tröpfchen initiiert. Daher hängen Durchmesser und Größenverteilung der entstehenden Polymerpartikel direkt mit dem Durchmesser und der Größenverteilung der suspendierten Monomertropfen zusammen. Diese beiden Größen wiederum sind beispielsweise von der Rührgeschwindigkeit, dem Phasenverhältnis, der Art und der Menge an oberflächenaktiven Reagenzien, der Viskosität und der Dichte beider Phasen sowie von der Temperatur abhängig [129, 130].

Wenn das entstehende Polymer im eingesetzten Monomer löslich ist, wird von einer „Suspensionsperlpolymerisation“ gesprochen, während sich bei „Suspensionspulverpolymerisationen“ das Polymer nicht im Monomer löst [131]. Wie bereits in Abschnitt 3.3 erläutert wurde, hat die Löslichkeit einen Einfluss auf die entstehende Porosität. Da das entstehende Polymer nicht in der Matrix löslich ist, handelt es sich um eine Fällungspolymerisation, bei der das Produkt letztlich als Suspension vorliegt.

Nach *B. Brooks et al.* lässt sich das Partikelwachstum in die vier in Abbildung 4-2 dargestellten Phasen unterteilen, wenn die Veränderung nach der Zeit betrachtet wird [129]. Wichtig ist dabei vor allem das Verhältnis der Tröpfchenbildungsrate gegenüber der Koaleszenzrate.

Zunächst findet eine starke Abnahme der Tropfengröße statt. Gleichzeitig wird die Größenverteilung in der „*transition stage*“ genannten Phase enger als zuvor, da mehr Tröpfchen gebildet werden als miteinander verschmelzen.

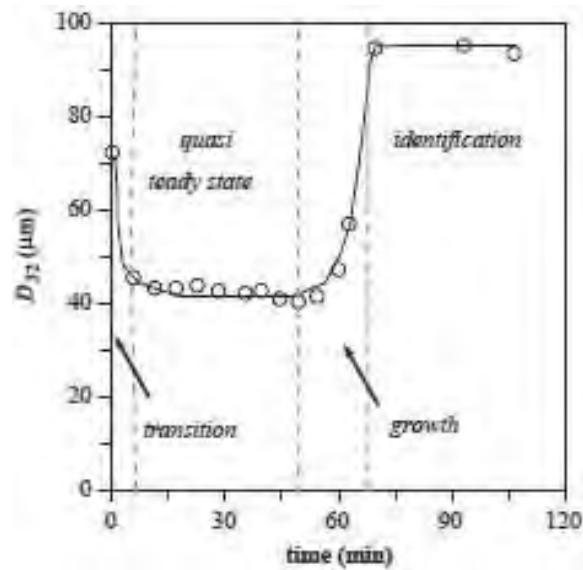


Abbildung 4-2: Charakteristische Phasen bei der Ausbildung des mittleren Tropfendurchmessers; entnommen aus [129].

Wenn die Raten von gebildeten und verschmelzenden Tropfen annähernd gleich sind, wird der „quasi steady state“ erreicht. Die mittlere Partikelgröße ändert sich hier nicht, da ein dynamisches Gleichgewicht zwischen verschmelzenden und wieder zerfallenden Tropfen herrscht. In der Wachstumsphase (engl.: *growth*) nimmt die Partikelgröße dann exponentiell zu, weil die Tropfen aufgrund der durch die beginnende Polymerisation höheren Viskosität dazu neigen, eher zu koaleszieren als sich zu teilen. Auch die Größenverteilung wird dadurch wieder verbreitert.

In der letzten Phase kann der Übergang der Tropfen vom flüssigen in den festen Zustand beobachtet werden. Sowohl die Partikelgröße als auch die Größenverteilung sind nun konstant, weil die Tropfen derart viskos sind, dass weder ein sich teilen noch ein miteinander verschmelzen möglich sind.

Durch eine Suspensionspolymerisation lassen sich Partikel im Bereich von 100 μm bis 5000 μm herstellen. Um die Qualität für die Verwendung als stationäre Phase in der Chromatographie zu erhöhen, kann im Anschluss an die Synthese beispielsweise eine Fraktionierung durch Sedimentation vorgenommen werden, so dass die Größenverteilung schmaler wird.

4.2.2. Emulsionspolymerisation

Auch bei der Emulsionspolymerisation handelt es sich um eine Reaktion in heterogener Phase. Das hydrophobe Monomer wird wiederum durch starkes Rühren in Form feiner Tröpfchen in der wässrigen Matrix verteilt. Zusätzlich wird ein Emulgator ins System gegeben, der dort Micellen ausbildet. Ein Teil des Monomers löst sich in der wässrigen Phase und wird in diesen Micellen aufgenommen. Abbildung 4-3 stellt die auftretenden Teilchenspezies schematisch dar. Neben den großen Monomertropfen (M) liegen noch kleine Emulgatormicellen (S) vor, in denen sich ebenfalls ein Teil des Monomers befindet. Wenn die

radikalische Reaktion beginnt, bilden sich Polymerketten in den Micellen und die Latexpartikel (L) entstehen.

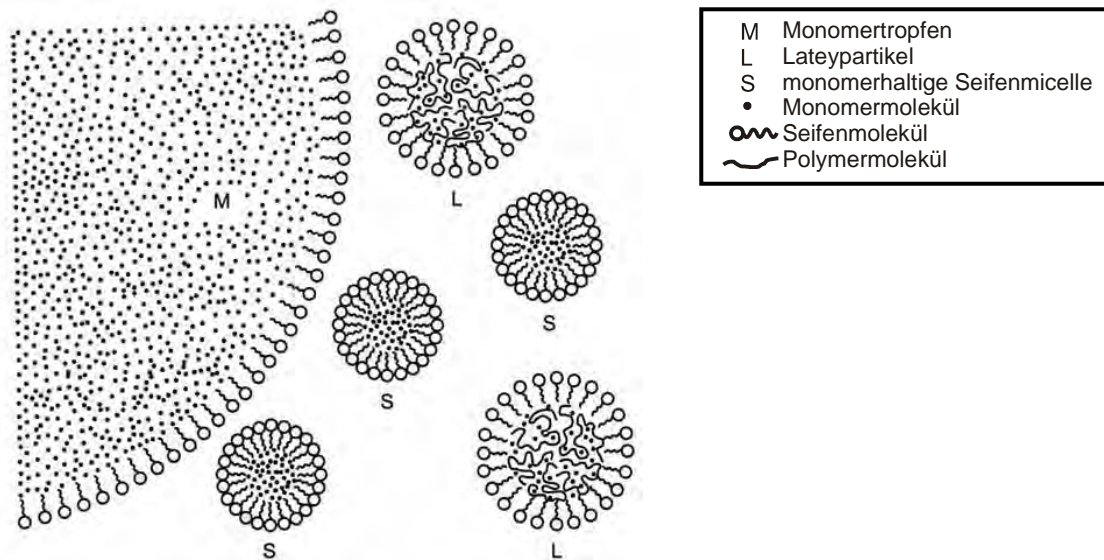


Abbildung 4-3: Schematische Darstellung der verschiedenen bei einer Emulsionspolymerisation auftretenden Teilchenspezies; entnommen aus [124].

Der Ablauf ist folgender:

Als Initiator wird ein wasserlöslicher Radikalstarter verwendet. Die entstandenen Radikale diffundieren sowohl in die mit Monomer gefüllten Micellen als auch in die großen Monomertropfen und lösen dort das Kettenwachstum aus. Da die Micellen jedoch in großer Überzahl vorliegen, findet das Kettenwachstum auch überwiegend dort statt. Aus den großen Monomertropfen diffundiert nach und nach weiteres Monomer in die Micellen, wo es zum Polymer umgebildet wird. Letztlich entstehen die Latices mit Durchmessern im Bereich von 0,05 μm bis 5 μm [124].

In Abbildung 4-4 lassen sich bezüglich der zeitlichen Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit drei Phasen erkennen:

Zunächst polymerisieren die Monomermoleküle, die sich in den Micellen befinden. Die ablaufende Polymerisation verläuft aufgrund der hohen Teilchendichte und der wachsenden Zahl an entstehenden Radikalen schnell (I). Wenn das Monomer in den Micellen umgesetzt ist, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr an, da zusätzliche Monomermoleküle nur durch Diffusion in die Micelle gelangen können. Jedes eintreffende Molekül wird sofort umgesetzt, sodass die Geschwindigkeit konstant bleibt (II). Nachdem sich schließlich die Monomertropfen aufgelöst haben, sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich ab, da nur noch vereinzelte Monomermoleküle übrig sind und die Radikaldichte abnimmt (III).

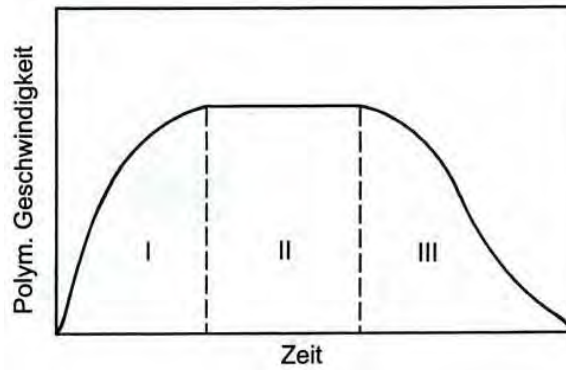


Abbildung 4-4: Schematische Darstellung der zeitlichen Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Emulsionspolymerisation; entnommen aus [124].

4.2.3. Herstellung sphärischer stationärer Phasen auf Basis von PS/DVB nach dem *Ugelstad*-Verfahren

Große sphärische Partikel mit einer schmalen Größenverteilung lassen sich durch Saatverfahren herstellen, indem ein in wässriger Matrix durch Emulgatoren stabilisierter monodisperser Saatlatex mit einem Monomer auf ein Vielfaches seiner ursprünglichen Größe gequollen wird. Durch anschließende Polymerisation werden schließlich poröse Partikel erhalten, die als stationäre Phasen in chromatographischen Verfahren verwendet werden können.

Die Größenzunahme kann beispielsweise wie von *J. Vanderhoff et al.* beschrieben in mehreren Schritten erfolgen. Dabei wird jeweils das Produkt eines Schrittes als Saatlatex für einen weiteren Quellschritt genutzt. Pro Quellschritt kann dabei eine Verzehnfachung des Volumens erreicht werden. Wenn der gewünschte Partikeldurchmesser schließlich erreicht worden ist, kann an den letzten Schritt eine Polymerisation angeschlossen werden. Um die Problematik des Aufschwimmens von Teilchen mit geringer Dichte beziehungsweise des Sedimentierens von schweren oder agglomerierten Teilchen zu umgehen, führte die Gruppe ihre Experimente in der Schwerelosigkeit durch [127].

Ein alternatives Verfahren beschreiben *J. Ugelstad et al.*, die die gewünschte Größenzunahme in nur zwei Schritten erreichen. Der erste Quellschritt dauert mit ca. 12 Stunden zwar lange, führt aber nur zu einer geringen Volumenzunahme der eingesetzten Saatlatexpartikel auf das Vier- bis Sechsfache. Während dieses Vorquellschrittes wird die so genannte Vorquell-emulsion (VQE) in die Teilchen eingebracht. Es handelt sich dabei um ein Gemisch aus einem Emulgator und einer niedermolekularen, hochgradig hydrophoben Substanz. Zusätzlich wird ein Transportmittel in das System eingebracht. Das Transportmittel soll den Übergang der hydrophoben Substanz aus den Tröpfchen der Vorquell-emulsion in die Saatlatexpartikel ermöglichen. Im Anschluss an den Vorquellschritt wird das Transportmittel wieder aus dem System entfernt, um zu vermeiden, dass Teile der wasserunlöslichen Substanz wieder zurück in die wässrige Phase gelangen.

Anschließend wird ein Gemisch aus Monomer und Verdünner im System suspendiert. Das zuvor erfolgte Einlagern der wasserunlöslichen Substanz führt dazu, dass die Saatlatex-teilchen im weiteren Verlauf der Synthese sehr stark mit Monomer und Verdünner gequollen

werden können. Gegenüber dem ersten Quellschritt findet in nur ca. 2 bis 3 Stunden eine Volumenzunahme um mehr als das Zehnfache statt. Letztlich können die Saatlatexpartikel über beide Quellschritte um mehr als das Hundertfache ihres ursprünglichen Volumens gequollen werden. Für das Quellen der Saatlatices können dabei verschiedene Monomere und Verdünner verwendet werden [128].

Die einzelnen Schritte des ablaufenden Prozesses werden im Folgenden genauer erläutert. In Abbildung 4-5 wird beispielsweise die Aufnahme der Vorquellemulsion in die Saatlatexpartikel schematisch dargestellt.

Wichtig für eine gleichmäßige Aufnahme ist zunächst, dass die Vorquellemulsion in Tropfen verteilt wird, die kleiner sind als die Saatlatexpartikel. Aufgrund des hydrophoben Effektes lösen sich kleine Partikel in Systemen, die Öl-Wasser-Emulsionen ähneln, zu Gunsten größerer auf, so dass die Gesamtoberfläche verringert wird. Dadurch liegen weniger Wassermoleküle an der Grenzfläche vor, was zur Erhöhung der Entropie führt. Der Prozess der Auflösung kleinerer Tröpfchen ist diffusionskontrolliert und wird im *Ugelstad*-Verfahren dadurch beschleunigt, dass ein Transportmittel für die wasserunlösliche Komponente zugesetzt wird.

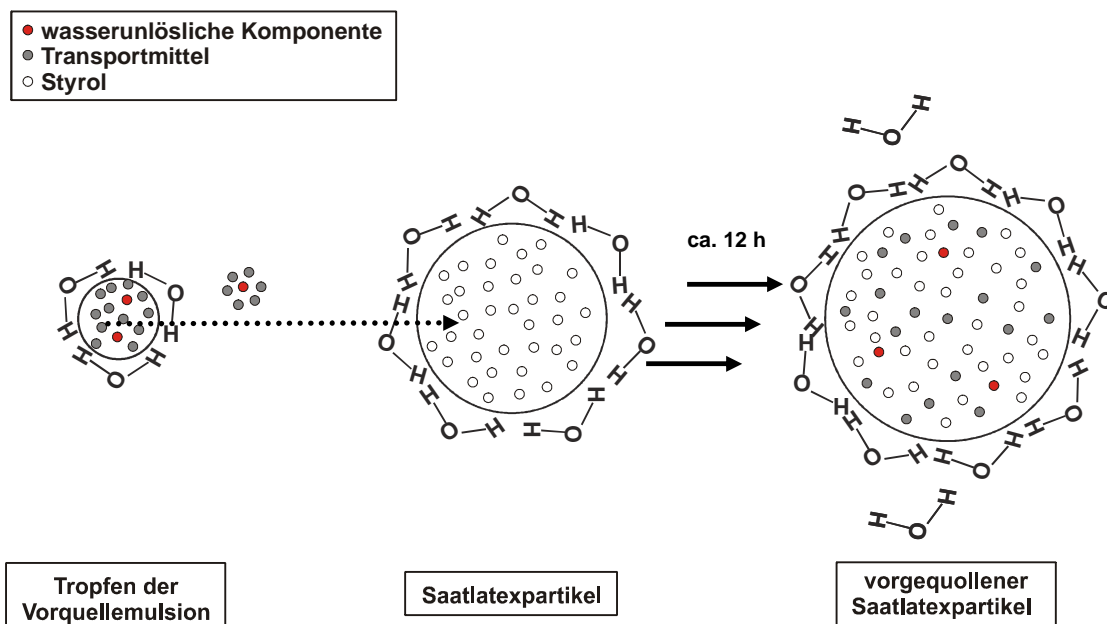


Abbildung 4-5: Aufnahme der Vorquellemulsion in die Saatlatexpartikel.

Die Rührgeschwindigkeit sollte in dieser Phase nicht zu hoch sein, damit ein gleichmäßiges Einlagern der Vorquellemulsion stattfinden kann und damit die wasserunlösliche Substanz nicht wieder aus den Latexpartikeln in die wässrige Phase übergeht.

In Abbildung 4-6 wird der eigentliche Quellschritt dargestellt. Im Gegensatz zu dem eben beschriebenen Vorgang lösen sich hier die größeren Monomertropfen auf, weil DVB und Toluol in die kleinen Saatlatexpartikel diffundieren. Dies wird durch das Einbringen der wasserunlöslichen Komponente in die Saatlatexpartikel und das anschließende Entfernen des Transportmittels erreicht. Zwischen den großen Tropfen, welche die organische Phase im gerührten System ausbildet, und den kleinen Saatlatexpartikeln herrscht bezüglich der wasserunlöslichen Substanz (rot dargestellt) ein Konzentrationsgradient. Da dieser nicht

durch Diffusion der wasserunlöslichen Substanz durch die wässrige Phase in die großen Tropfen ausgeglichen werden kann, diffundieren das Monomer und der Verdünner (blau und grün dargestellt) in die Saatlatexpartikel und quellen diese stark.

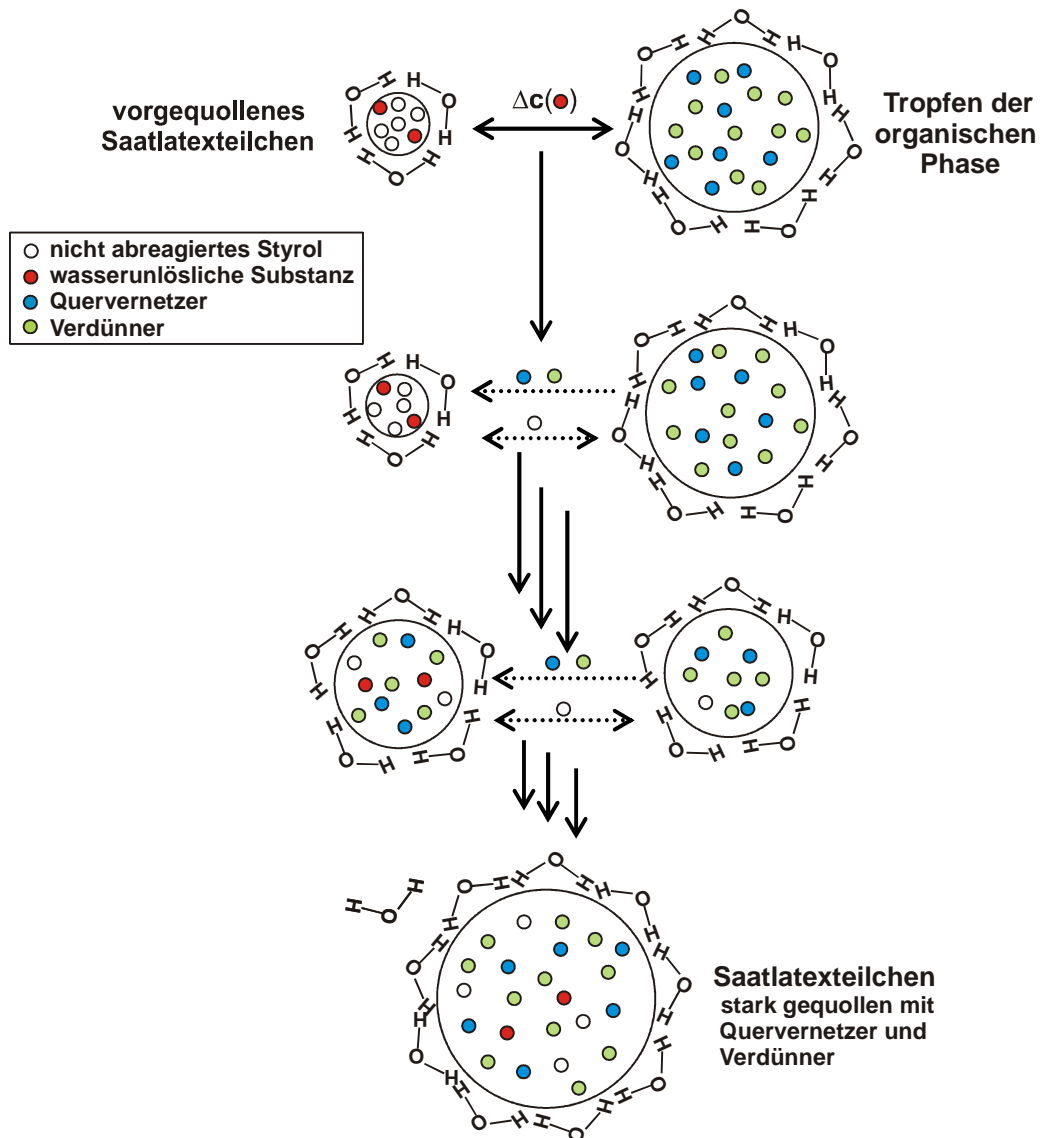


Abbildung 4-6: Quellen der vorgequollenen Saatlatexteilchen mit organischer Phase; dabei erhöhte Quellfähigkeit des Saatlatex durch Zugabe einer wasserunlöslichen Substanz im Vorquellschritt.

Es wird ersichtlich, dass ein gleichmäßiges Quellen nur dann erreicht werden kann, wenn die Vorquellemulsion mit der darin enthaltenen niedermolekularen, wasserunlöslichen Substanz zuvor ebenfalls gleichmäßig in alle Latexpartikel eingebracht wurde. Daher ist die Qualität der Vorquellemulsion entscheidend für den späteren Ablauf der Synthese.

K. Köhler, R. Füßler und S. Schütze modifizierten das Ugelstad-Verfahren dahingehend, dass makroporöse PS/DVB-Partikel mit einem Durchmesser von ca. 4,6 μm in verschiedenen Reaktoren hergestellt werden konnten [3, 4, 5]. Dabei waren folgende Schritte entscheidend:

- Die Herstellung einer möglichst feinen Vorquellemulsion wurde über eine dreistufige Homogenisierungsphase verwirklicht: Zunächst werden die Komponenten auf einem

Magnetrührer gemischt, anschließend durch ein Dispergiergerät fein verteilt und schließlich in einem Spalt-Hochdruckhomogenisator noch feiner homogenisiert.

- Als niedermolekulare, wasserunlösliche Substanz wurde Perkadox SE-8 gewählt, welches gleichzeitig als Initiator dient. So wurde zusätzlich verhindert, dass eine Polymerisationsreaktion außerhalb der Saatlatexpartikel starten kann, was zur Bildung von Sekundärpartikeln führen würde. Als Transportmittel diente Aceton, das nach einer definierten Zeitspanne wieder aus dem System entfernt wird.
- Die Zusammensetzung der organischen Phase wurde dahingehend angepasst, dass Partikel mit meso- und makroporöser Struktur entstehen. Dazu wurde Toluol als Verdünner beziehungsweise Porogen (Lösungsmittel für das entstehende PS/DVB) verwendet. Als Monomer beziehungsweise Quervernetzer dient Divinylbenzol. Toluol und Divinylbenzol (55%ig) wurden dabei in einem Volumenverhältnis von 1:0,54 zugegeben.
- Die Rühreinstellungen wurden dahingehend angepasst, dass anfangs eine gleichmäßige Aufnahme der Vorquellemulsion möglich ist und dass in späteren Syntheseabschnitten sowohl ein Aufschwimmen leichter Teilchen als auch ein Agglomerieren und Sedimentieren verhindert werden.

Die Synthese wurde von einem Rundkolben auf die beiden in Abbildung 4-7 und 4-8 dargestellten Reaktortypen übertragen.

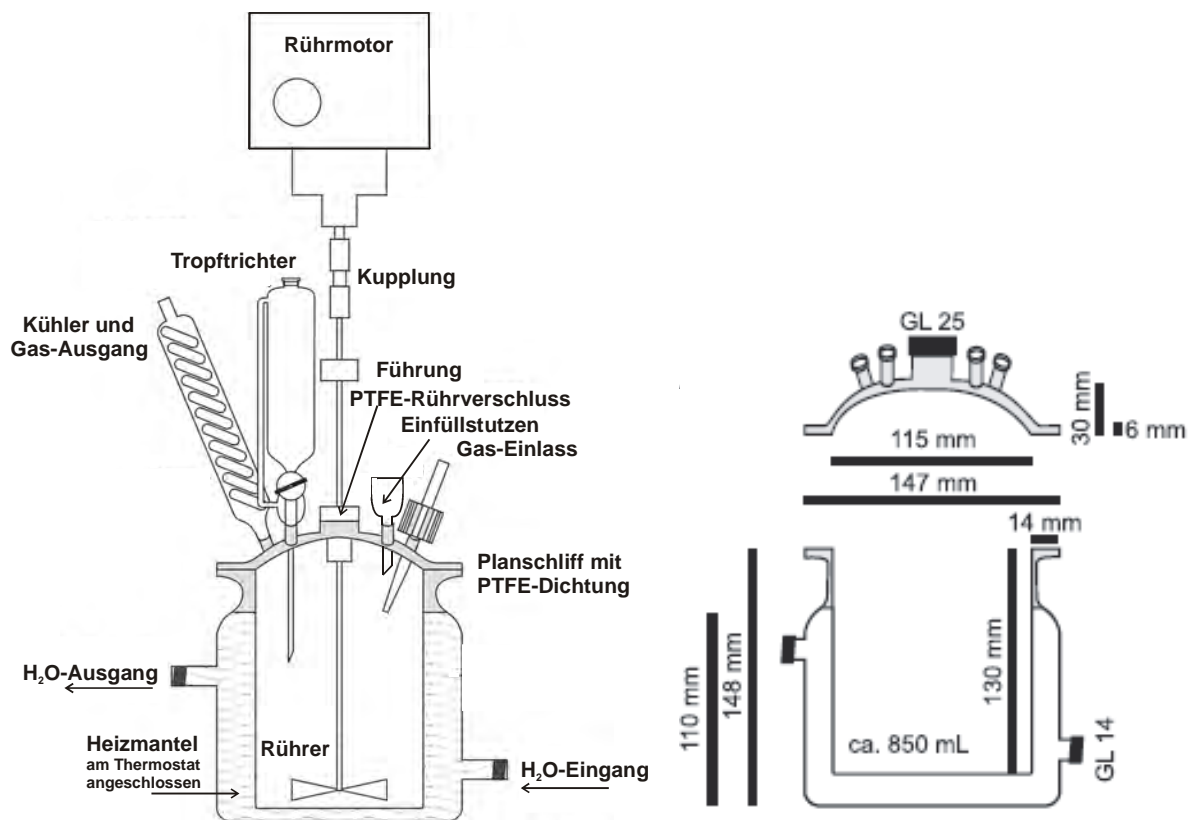


Abbildung 4-7: 1,5-Liter-Reaktoren „B“ und „C“; Sonderanfertigung Glaswerkstatt Universität Kassel; entnommen aus [4, 5].

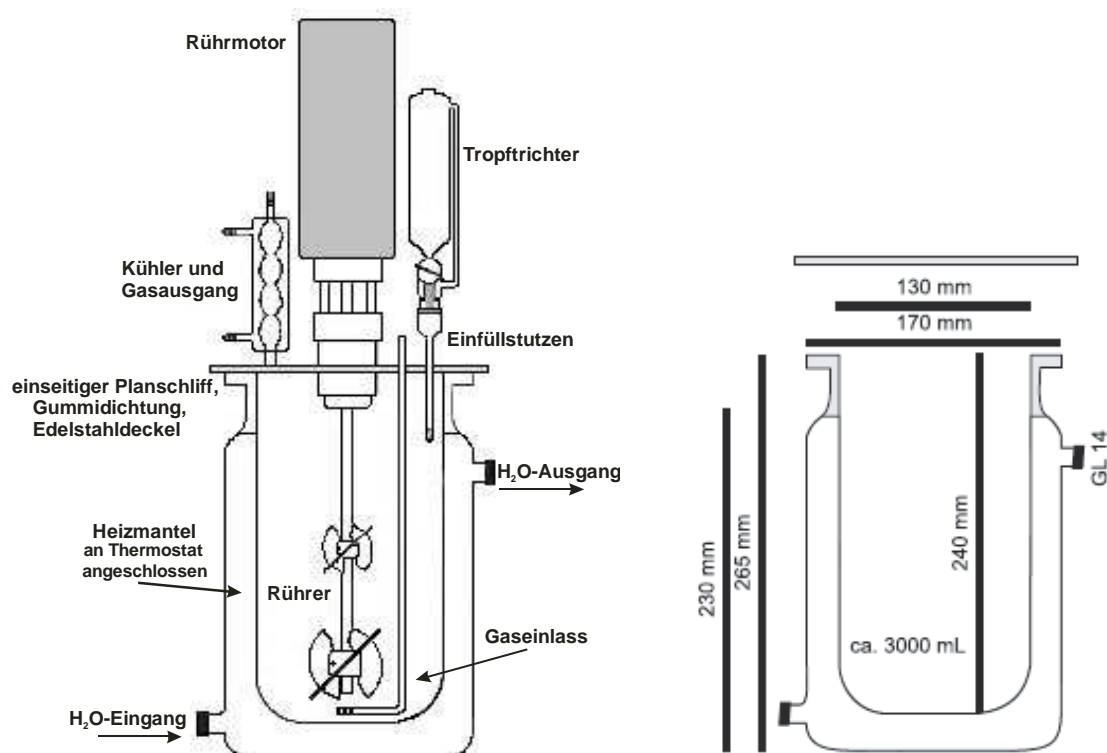


Abbildung 4-8: Kommerziell erhältliche 3-Liter-Reaktoren „A“ und „D“; Firma Applikon (Niederlande); entnommen aus [5].

Für die meisten Synthesen innerhalb der vorliegenden Arbeit wurden die kleineren Reaktoren „B“ und „C“ verwendet.

Abbildung 4-9 zeigt eine schematische Darstellung des gesamten Syntheseablaufs. Zugrunde liegt dabei der von S. Schütze entwickelte standardisierte Syntheseablauf [5]. Im linken Teil stehen die jeweiligen Synthesestufen und deren Dauer, während im rechten Teil der Abbildung die zugegebenen Komponenten aufgeführt sind.

Eine genaue Beschreibung der Synthese findet sich im experimentellen Teil in Abschnitt 11.4.

Wenige Stunden nach Beginn der Polymerisation kommt es, einhergehend mit einer Phasentrennung, zu einem sehr starken Verklumpen der Partikel. Dies ist auf den so genannten Gel-Effekt oder *Trommsdorff-Effekt* zurückzuführen. Dieser tritt dann auf, wenn sich die Reaktionsgeschwindigkeit immer weiter erhöht, weil durch die zunehmende Dichte des Gemisches die Mobilität der Polymere abnimmt. Dadurch treten weniger Abbruchreaktionen auf und es sind mehr Radikale zur selben Zeit im System vorhanden. Da durch die exothermen Reaktionen außerdem die Reaktionstemperatur ansteigt, entstehen durch den thermischen Zerfall des Radikalstarters zusätzlich immer mehr Radikale [124].

Um ein Agglomerieren der einzelnen Partikel zu vermeiden, wird zusätzlich Emulgator in das System eingebracht und die Rührerdrehzahl wird kurzzeitig erhöht. Geschieht dies zu spät, sind die Partikel bereits zusammengewachsen und es kommt zum Auseinanderbrechen der Agglomerate und somit zur Entstehung von Bruchstücken und beschädigten Partikeln. Wird dagegen zu früh reagiert, tritt nach dem erneuten Einregeln der ursprünglichen Rührerdrehzahl trotzdem ein Verklumpen auf.

Das zeitliche Auftreten des Effektes unterscheidet sich von Synthese zu Synthese und ist vor allem vom eingesetzten Saatlatex abhängig. Wichtige Indizien für das baldige Auftreten des Gel-Effektes sind eine leichte Entfärbung der Suspension sowie eine geringfügige Volumenabnahme.

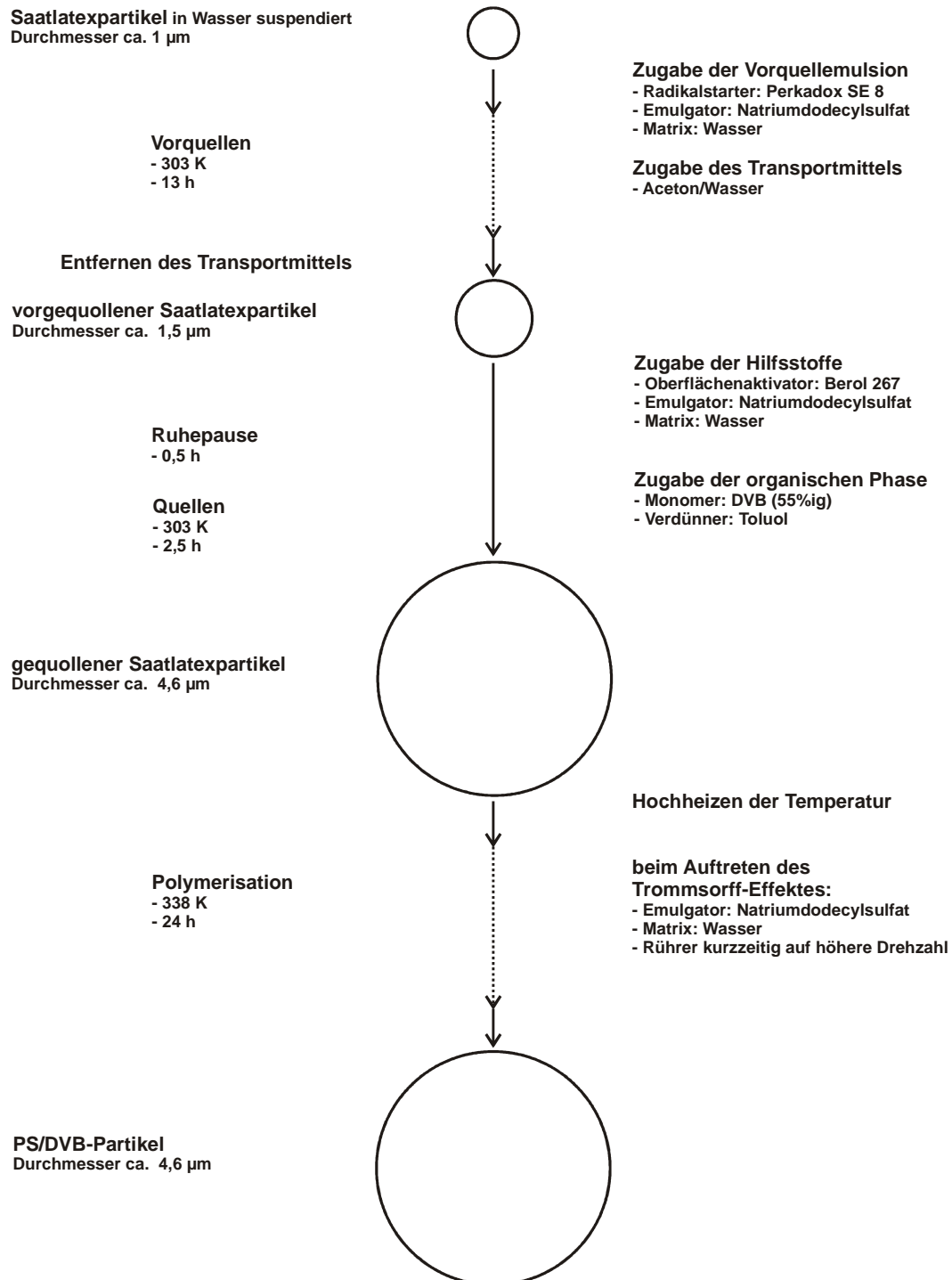


Abbildung 4-9: Schematische Darstellung des Ablaufs einer von S. Schütze entwickelten Standardsynthese von 4,6-µm-PS/DVB-Partikeln nach dem Ugelstad-Verfahren; nach [5].

4.2.4. Strategien zur Variation der Partikeldurchmesser

Um während einer *Ugelstad*-Synthese Einfluss auf den Durchmesser der entstehenden Polymerpartikel zu nehmen, gibt es verschiedene Möglichkeiten. PS/DVB-Partikel mit kleineren Durchmessern als die bei der Standardsynthese erwarteten 4,6 μm lassen sich demnach durch drei verschiedene Strategien erzeugen:

- Das zugegebene Volumen an organischer Phase im Quellschritt kann vermindert werden, so dass die Saatlatex-Teilchen weniger stark gequollen werden.
- Bei gleich bleibendem Volumen an organischer Phase im System kann die zugegebene Menge an Saatlatex erhöht werden. Somit steht jedem Saatlatex-Teilchen ein geringerer Anteil an organischer Phase zur Verfügung, was wiederum zu einem verminderten Quellen führt.
- Es können Saatlatices mit kleineren Teilchendurchmessern verwendet werden, so dass trotz maximaler Quellung kleinere PS/DVB-Partikel entstehen.

Die ersten beiden Ansätze führen dazu, dass die Saatlatex-Teilchen nicht maximal gequollen werden. In der praktischen Umsetzung sind sie einfach zu realisieren, da aus nur einem einzigen Saatlatex PS/DVB-Chargen mit verschiedenen Partikeldurchmessern erhalten werden können.

Die Voraussetzung für die Steuerbarkeit der Partikeldurchmesser über die Menge an Saatlatex ist jedoch, dass die Aufnahmefähigkeit des eingesetzten Latex für die organische Phase unabhängig von den auftretenden Syntheseveränderungen ist. Denn bei dieser Strategie ändert sich sowohl das Verhältnis von Saatlatex zu Emulgatormenge, als auch das Verhältnis von Saatlatex zu Vorquellemulsion. Die Unabhängigkeit der Quellfähigkeit innerhalb eines bestimmten Bereiches wird durch Untersuchungen von *S. Schütze* bestätigt [5]. Außerdem führte *W. Kressig* bereits einige Untersuchungen mit erhöhter Latexmenge durch und konnte dabei eine deutliche Abnahme der Partikeldurchmesser feststellen [132].

Der dritte Ansatz erfordert die Verwendung von Saatlatices, die nicht über die in Abschnitt 4.2.5 beschriebene Standardsynthese hergestellt werden können, und ist daher aufwändiger als die ersten beiden Strategien. Der große Vorteil ist jedoch, dass die Verhältnisse der einzelnen Komponenten bei der Synthese weniger variieren und damit weniger Störungen erwartet werden.

Da im Arbeitskreis bereits ein einsatzfähiger Saatlatex vorhanden war, wurden zunächst die ersten beiden Strategien angewendet, um Polymerpartikel mit kleineren Partikeldurchmessern zu synthetisieren. Währenddessen wurden, wie im nächsten Abschnitt beschrieben, verschiedene Saatlatices hergestellt, mit denen dann auch die dritte Strategie getestet werden konnte. Außerdem wurden auch Kombinationen der drei Strategien durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse sind ab Abschnitt 6 beschrieben.

4.2.5. Saatlatexherstellung nach *J. Goodwin* und Strategien zur Variation der Teilchendurchmesser

Wie es im vorangegangenen Abschnitt beschrieben wurde, geschah die Herstellung der in dieser Arbeit genutzten sphärischen Polymerphasen durch das Quellen von Saatlatices. Die Qualität der Latices hat dabei einen entscheidenden Einfluss auf die späteren stationären Phasen. Nur wenn die Latices annähernd monodispers sind, werden auch nach dem Quellen Partikel mit schmaler Größenverteilung erhalten. Daher wurde im Arbeitskreis von *A. Seubert* die Saatlatexherstellung nach *J. Goodwin et al.* gewählt, da dadurch monodisperse Latices im geeigneten Größenbereich erhalten werden können. Auch hier wurde nach Vorarbeiten von *K. Köhler* und *R. Fäßler* von *S. Schütze* eine Standardsynthese entwickelt [3, 4, 5].

Goodwin et al. hatten sich Anfang der 70er Jahre das Ziel gesetzt, die Synthese von Latices durch Emulsionspolymerisation dahingehend zu modifizieren, dass in einem einzigen Schritt ein Produkt mit einer monodispersen Größenverteilung und mit steuerbarem Partikeldurchmesser erzeugt werden konnte, ohne dass dem System störende oberflächenaktive Reagenzien zugesetzt werden müssen [133]. Der Vorteil dieser „seifenfreien“ Emulsionspolymerisation liegt dabei darin, dass das teilweise mühevoll Entfernen von zusätzlichen Reagenzien entfällt und dass die entstandenen Latexteilchen trotzdem stabil bestehen bleiben, ohne dass Koagulation auftritt. Die Autoren nutzen dabei die Tatsache, dass unter bestimmten Bedingungen die ionischen Reste des Radikalstarters zur Stabilisation der sphärischen Teilchen geeignet sind. Sie beschreiben, dass zunächst ein tensidartiges Oligomer entsteht, wenn der wasserlösliche Radikalstarter mit Monomermolekülen, die sich ebenfalls in der wässrigen Phase befinden, reagiert [133]. Die Gleichungen 4-10 bis 4-12 stellen dies anhand von Styrol als Monomer *M* und Sulfatradikalen, die beim Zerfall von Kaliumperoxodisulfat entstehen, dar.



...



Zunächst wirken diese radikalischen Oligomere oberflächenaktiv. Mit wachsender Kettenlänge werden sie jedoch hydrophober und es können verschiedene Reaktionen stattfinden:

- Mehrere solcher Oligomere können eine Micelle formen. In dieser Micelle kann es zur Rekombination zweier Oligomere kommen.
- Durch weiteres Wachstum oder durch Rekombination zweier Oligomere entsteht ein unlösliches Polymer.
- Ein Oligomer kann an der Oberfläche eines Monomertropfens adsorbiert werden.

Bei den ersten beiden Möglichkeiten kommt es zur Bildung von kleinsten Partikeln, den so genannten *Nuclei*. Daher wird von der „Teilchenbildungsphase“ (englisch: *nucleation*) gesprochen. In Gleichung 4-13 ist die zugehörige Teilchenbildungsrate R_n dargestellt.

$$R_n = \left(\frac{dN}{dt} \right)_n \quad (\text{Gleichung 4-13})$$

N : Teilchenzahl pro Volumeneinheit
 dN : Änderung der Teilchenzahl
 dt : Änderung der Zeit

Wie Abbildung 4-10 zeigt, nimmt während dieser Phase die Konzentration an freien Oligomeren stark ab, so dass nach Abschluss der Phase keine weiteren Teilchen mehr gebildet werden. Die Dauer der Teilchenbildungsphase ist daher maßgebend für die Dispersität. Je kürzer sie ist, desto schmäler ist die Partikelgrößenverteilung. Die Bildung der Oligomere und damit die Teilchenbildungsrate sind mit der Zerfallsrate des Initiators verknüpft. Daraus folgt, dass ein schnelles und möglichst gleichzeitiges Zerfallen der Initiatormoleküle günstig für die Herstellung monodisperser Saatlatexchargen ist.

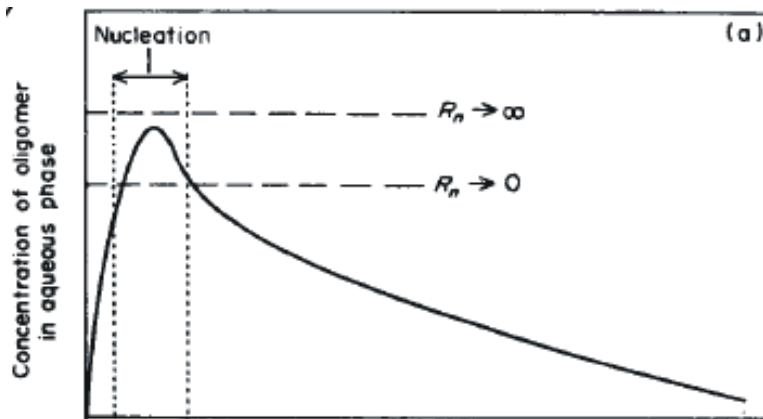


Abbildung 4-10: Schematische Darstellung der zeitlichen Änderung der Oligomerkonzentration in der wässrigen Phase; entnommen aus [134].

Die gebildeten Kerne können Monomer aufnehmen, wodurch es zu einem weiteren Wachsen der Kettenlänge kommt. Dabei nimmt die Oberfläche der Teilchen zu. Aufgrund des hydrophoben Effektes beginnen die einzelnen Teilchen zu koagulieren, wobei der Teilchendurchmesser deutlich zunimmt, während die Teilchenzahl sinkt, wie Abbildung 4-11 zeigt.

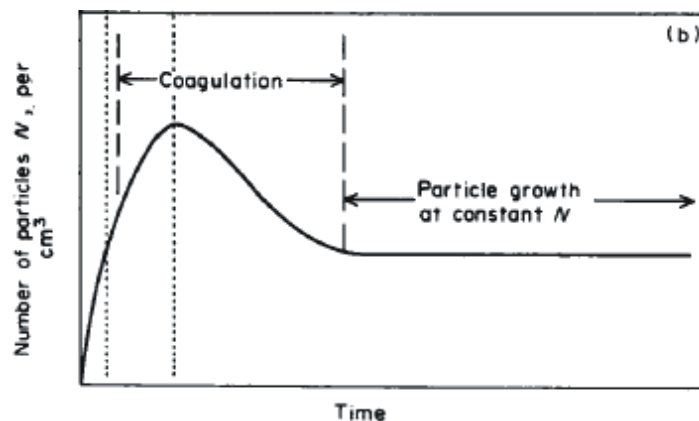


Abbildung 4-11: Schematische Darstellung der zeitlichen Änderung der Teilchenzahl im Reaktionsgefäß; entnommen aus [134].

Durch dieses Zusammenlagern der Teilchen nimmt die Anzahl der ionischen Gruppen auf der Oberfläche zu. Wenn sich genügend solcher Reste auf der Oberfläche eines Partikels befinden, verhindert die entstehende elektrostatische Abstoßung der sich bildenden Ionenwolken ein weiteres Koagulieren der bisher gebildeten Teilchen. Steuerbar ist dies durch die Ionenstärke oder den pH-Wert, wie es auch die „DLVO-Theorie“ nach *B. Derjaguin, L. Landau, E. Verwey* und *J. Overbeek* beschreibt [66, 133, 135].

Aus Experimenten bezüglich der Einflussnahme verschiedener Parameter auf die Partikelgröße entwickelten *J. Goodwin et al.* unter Anderem Gleichung 4-14 [133].

$$\log(d_p) = 0,238 \cdot \left(\frac{\log[I_s] \cdot [M]^{1,723}}{[I]} + \frac{4929}{T} \right) - 0,827 \quad (\text{Gleichung 4-14})$$

d_p : Partikeldurchmesser in nm
 $[I_s]$: Ionenstärke in mol/l
 $[M]$: Monomerkonzentration in mol/l
 $[I]$: Initiatorkonzentration in mol/l
 T : Temperatur in Kelvin

Demnach ergibt sich eine proportionale Abhängigkeit der Partikeldurchmesser von der Ionenstärke I_s sowie von der Monomerkonzentration M . Eine invers proportionale Abhängigkeit ergibt sich hingegen für die Radikalstarterkonzentration I sowie für die Temperatur T . Dies erklärt sich folgendermaßen:

- Eine hohe Ionenstärke bedingt, dass die Teilchen schlechter voneinander abgeschirmt werden. Somit kommt es zum Koagulieren der Teilchen. Die Dispersität wird dadurch nicht beeinflusst.
- Die Monomerkonzentration wirkt sich insofern auf die Partikeldurchmesser aus, als dass bei gleichbleibender Zahl an Starterradikalen jeder gebildeten Kette mehr Moleküle zur Verfügung stehen, wenn sie erhöht wird. Dadurch können sich größere Teilchen bilden.
- Je mehr Radikalstarter sich im System befindet, desto mehr einzelne Ketten werden gebildet. Daher können sich mehr Micellen und Einzelpartikel bilden, ohne dass die emulgierende Wirkung nachlässt und es zum Koagulieren der Teilchen kommt. Bei gleichbleibender Menge an eingesetztem Monomer werden somit Partikel mit kleineren Durchmessern gebildet.
- Da bei höherer Temperatur der Radikalstarter schneller zerfällt, entstehen mehr Polymerisationskeime. Dies führt wie oben beschrieben zu abgeschirmten Partikeln mit kleineren Durchmessern.

Um also gegenüber der von *S. Schütze* entwickelten Standardsynthese zur Herstellung von 1 µm großen Saatlatex-Partikeln kleinere Durchmesser zu erhalten, können entweder die Radikalstarterkonzentration oder die Temperatur erhöht werden, oder es können die Monomerkonzentration und die Ionenstärke vermindert werden, wobei beachtet werden muss, dass auch der Radikalstarter einen Beitrag zur Ionenstärke leistet. Auch eine Kombination dieser Variationsmöglichkeiten ist möglich, so dass beispielsweise die Temperatur und die Radikalstarterkonzentration parallel erhöht werden.

Entscheidend sind neben der Zusammensetzung der Reaktionsmischung jedoch vor allem die hydrodynamischen Bedingungen. Sowohl die Rührerdrehzahl, als auch die Gefäßform, die Form des Rührblattes, der Abstand des Rührblattes vom Gefäßboden und das Gesamtvolumen beziehungsweise der Füllstand wirken sich auf die Synthese aus. Die Untersuchungen von *J. Goodwin et al.* erfolgten in einem 1-Liter-Dreihalskolben. Das Rühren fand mittels eines T-förmigen Teflon-Rührblattes statt. Von *K. Köhler* wurde die Rezeptur auf doppelwandige Reaktoren mit flachem Boden übertragen [3]. *S. Schütze* führte später weitere Untersuchungen zu den idealen Rührereinstellungen durch, wodurch die Entwicklung der in dieser Arbeit verwendeten Standardrezeptur erfolgte [5]. Um möglichst konstante Bedingungen zu schaffen, wurde auf die in Abbildung 4-8 gezeigten kommerziellen Reaktoren zurückgegriffen, da dort die Einstellung der Rührblätter anhand einer Schablone exakt erfolgen konnte.

Der genaue Ablauf der Synthese wird in Abschnitt 11.3 beschrieben. Die Ergebnisse der Synthese-Experimente und der folgenden Untersuchungen sind in Abschnitt 5 dargestellt.

4.3. Synthese monolithischer Phasen auf Basis von PS/DVB

Es gibt verschiedene Verfahren, um monolithische Phasen zu erzeugen. Sie können beispielsweise durch Polymerisationsreaktionen direkt in einem Säulenkörper oder einer Kapillare hergestellt werden, so dass sie das gesamte Innenvolumen ausfüllen. Andere Ansätze sind, Schäume oder zusammengepresste Betten als Basismaterial einzusetzen. Aber auch die Verwendung von Partikeln, die nach dem Befüllen durch verschiedene Reaktionen miteinander zu einer Phase verbunden werden können, ist bekannt [82].

Für die vorliegende Arbeit wurde der erste Ansatz gewählt. Dabei wird das Reaktionsgemisch als homogene Phase in die Kapillare oder den Säulenkörper gegeben, wo dann die Polymerisation stattfindet. Dadurch unterscheidet sich die Syntheseführung deutlich von derjenigen zur Herstellung partikulärer Phasen, die in heterogenen Systemen hergestellt werden.

C. Wang et al. und *C. Huber et al.* haben jeweils die Synthese von Monolithen auf Basis von PS/DVB beschrieben. *C. Huber et al.* stellten entsprechende Monolithen in Kapillaren her. Sie wurden dabei an der Wand der verwendeten Silika-Kapillare immobilisiert. Anschließend erfolgte der Einsatz als stationäre Phase für die Trennung von Polynukleotiden unter Umkehrphasen-Bedingungen [29]. Für eine direkte Übertragung auf größer dimensionierte Monolithen, wie sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellt werden sollten, und auf ein HPLC-System, das auch bei den in der Ionenchromatographie auftretenden hohen oder niedrigen pH-Werten verwendet werden kann, war dieser Syntheseweg nicht geeignet.

C. Wang et al. stellten PS/DVB-Monolithen der Dimension 8 mm Innendurchmesser und 50 mm Länge her. Bei Verwendung eines Eluenten aus Acetonitril und Wasser traten offenbar keine Störungen durch ein Schrumpfen der Phase auf [22]. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Autoren einen Säulenkörper aus rostfreiem Stahl verwendet

haben. Nach *X. Huang et al.* wurden PS/DVB-Monolithen in Kapillaren aus Stahl so fest verankert, dass sie auch bei hohen Drücken nicht aus der Kapillare herausgepresst wurden. Die Autoren führen dies auf eine raue Oberfläche der Innenwand zurück [136]. Auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde beobachtet, dass die hergestellten monolithischen Phasen sich aus Stahlkörpern wesentlich schwieriger wieder entfernen ließen als aus PEEK-Körpern (vgl. Abschnitt 9). *X. Huang et al.* beschreiben weiterhin, dass auch PS/DVB-Monolithen, welche in PEEK-Kapillaren hergestellt wurden, unerwartet hohen Drücken standhalten können. Um die Ursache zu ermitteln untersuchten sie Teilstücke von Monolithen, die in *fused-silica*-Kapillaren ohne Wandanbindung hergestellt wurden, Teilstücke von Monolithen, die an die Wandung einer Silika-Kapillare angebunden worden waren, und Teilstücke von Monolithen, die in einer PEEK-Kapillare hergestellt worden waren, unter dem Rasterelektronenmikroskop. Dabei zeigte sich, dass in den letzten beiden Fällen direkt an der Wandung eine besonders dichte Polymerschicht zu erkennen war. Die Autoren führten dies darauf zurück, dass sich die im Verlauf der Synthese bildenden Polymerkügelchen aufgrund der hydrophoben Eigenschaften dichter an eine PEEK-Wandung anlagern als an eine nicht modifizierte, hydrophile Silika-Wandung [136].

Als Standardsynthese für die in der vorliegenden Arbeit hergestellten monolithischen Phasen diente schließlich eine von *M. Raskop* beschriebene Vorschrift, welche an die Synthesen von *C. Wang et al.* und *C. Huber et al.* angelehnt ist [6]. Neben den beiden Monomeren Styrol und Divinylbenzol (Quervernetzer) befanden sich dabei auch zwei als „Porogen a“ (1-Decanol) und „Porogen b“ (Tetrahydrofuran) bezeichnete Komponenten sowie der gelöste Radikalstarter Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN) im Reaktionsgemisch. Die genaue Synthesedurchführung wird in Abschnitt 11.5 aufgeführt.

Ein Ziel dieser Arbeit war es, eine auf PS/DVB basierte monolithische Phase herzustellen, deren Konsistenz eine mechanische Bearbeitung möglich macht, denn einerseits wird bei der Herstellung von Monolithen in einem ungerührten System eine strukturelle Inhomogenität über die Länge des Syntheseproduktes erwartet, wie es in Abschnitt 9.1.1 bestätigt wird. Daher kann es nötig sein, aus einem langen monolithischen Körper Teilstücke herauszuschneiden. Diese können dann später in ein passendes Gehäuse verbracht und entweder chemisch oder mechanisch damit verbunden werden. Andererseits wurde beobachtet, dass die Oberflächen der meisten hergestellten Monolithen stark strukturiert waren, wie es ebenfalls in Abschnitt 9.1.1 ausführlich dargestellt wird. Beispielhaft soll hier nur Abbildung 4-12 zur Verdeutlichung dienen.

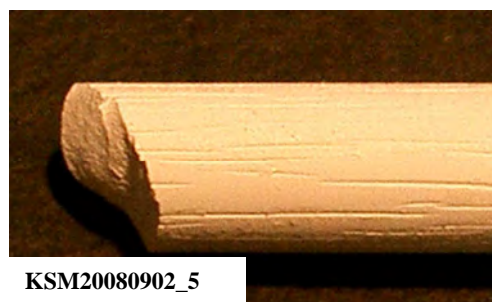


Abbildung 4-12: Monolith mit rindenartiger Oberflächenstruktur.

Da die entstandenen Kanäle bei einer Verwendung des Monolithen als stationäre Phase zu einem Vorbeifließen des Eluenten führen würden, wäre ein Abschleifen der Oberfläche vor dem Einbringen in ein neues, passgenaues Gehäuse nötig. Auch dies kann nur geschehen, wenn der Monolith einerseits stabil genug und andererseits nicht zu spröde ist.

Daher wurde die Zusammensetzung der Standardsynthese in verschiedener Weise variiert, um Monolithen der Dimension 4 mm Innendurchmesser und 250 mm Länge herzustellen:

- Es wurden verschiedene Porogene verwendet. Als „Porogen a“ wurde sowohl 1-Decanol als auch 1-Dodecanol verwendet; als „Porogen b“ wurden Tetrahydrofuran, Toluol und *n*-Hexan eingesetzt. Während THF und Toluol Lösungsmittel für das entstehende Copolymer sind, ist *n*-Hexan ein Fällungsmittel (vergleiche Abschnitt 3.3).
- Der Anteil an Quervernetzer wurde gegenüber der Standardsynthese variiert. Neben Synthesen mit 100% Quervernetzeranteil wurden auch solche mit 50%, 75% und 125% durchgeführt.

Bei den in Tabelle 9-2 beschriebenen Synthesen wurde nur „Porogen a“ variiert. Der Quervernetzeranteil, Volumen und Art von „Porogen b“ sowie das Gesamtvolumen wurden konstant gehalten. Bei den Synthesen in den Tabellen 9-3 bis 9-6 wurden der Quervernetzeranteil und „Porogen b“ parallel variiert, so dass sich die aufgeführten Synthesereihen ergaben. Jede Synthesereihe wurde für alle vier Quervernetzeranteile durchgeführt. Als „Porogen a“ wurde dabei ausschließlich 1-Decanol verwendet.

- In der ersten Synthesereihe wurden der Quervernetzeranteil sowie die Art von „Porogen b“ variiert. Hierbei wurde die zugesetzte Menge an „Porogen b“ jeweils konstant gehalten, wodurch sich verschiedene molare Anteile ergaben. Das Volumen an „Porogen a“ wurde konstant gehalten. Dadurch ergaben sich variable Gesamtvolumina.
- In einer zweiten Synthesereihe wurden wieder der Quervernetzeranteil sowie die Art von „Porogen b“ variiert. Hierbei wurde der molare Anteil an „Porogen b“ jeweils konstant gehalten, so dass sich verschiedene Volumina ergaben. Das Volumen an „Porogen a“ wurde konstant gehalten. Dadurch ergaben sich variable Gesamtvolumina.
- In einer dritten Synthesereihe wurden wieder der Quervernetzeranteil sowie die Art von „Porogen b“ variiert. Um das Gesamtvolumen konstant zu halten, wurden der Volumenanteil von „Porogen a“ und der Volumenanteil von „Porogen b“ jeweils angepasst. Dabei wurde beim Austausch von „Porogen b“ das zugesetzte Volumen konstant gehalten, wodurch der molare Anteil variierte.
- In einer vierten Synthesereihe wurden wieder der Quervernetzeranteil sowie die Art von „Porogen b“ variiert. Um das Gesamtvolumen konstant zu halten, wurden der Volumenanteil von „Porogen a“ und der Volumenanteil von „Porogen b“ jeweils angepasst. Dabei wurde beim Austausch von „Porogen b“ der zugesetzte molare

Anteil konstant gehalten, wodurch die Volumina variierten. Die Volumina an „Porogen a“ wurden ausgleichend variiert.

Im Rahmen eines Forschungspraktikums wurde außerdem eine Synthese mit Benzylalkohol als einzigem Porogen und Benzoylperoxid als Radikalstarter durchgeführt (siehe Tab. 9-7).

4.4. Charakterisierung der stationären Phasen und Saatlatices

Die Charakterisierung begann schon während der Synthese der einzelnen Chargen und wurde während der Aufarbeitung fortgesetzt, so dass nicht nur die Endprodukte, sondern auch Zwischenprodukte untersucht wurden. Die eingesetzten Methoden reichten dabei von einfachen optischen Beobachtungen bis hin zur Betrachtung unter flüssigchromatographischen Bedingungen.

In den folgenden Abschnitten werden zum besseren Verständnis die Hintergründe dreier Methoden erläutert. Alle weiteren Methoden sowie die Ergebnisse der jeweiligen Untersuchungen werden im Ergebnisteil ab Abschnitt 5 dargestellt.

4.4.1. Rasterelektronenmikroskop

Das wichtigste Instrument zur Charakterisierung der Polymere war das Rasterelektronenmikroskop (REM), da dort mit entsprechend hohen Auflösungen gearbeitet werden konnte. Außerdem bestand nicht das Problem, dass aufgrund sich schnell bewogender Teilchen unscharfe Bilder erhalten wurden, wie es teilweise mit dem Lichtmikroskop der Fall gewesen ist. So konnte eine qualitative Beurteilung stattfinden, wie es in den Abschnitten 5, 6, 8 und 9 beschrieben wird. Dabei konnten einzelne Partikel beziehungsweise sehr kleine Bereiche der monolithischen Phase ebenso untersucht werden, wie eine auf dem Träger befindliche Partikelgesamtheit bzw. ein größerer Bereich der monolithischen Phase.

Saatlatices und sphärische PS/DVB-Phasen

Für die sphärischen PS/DVB-Partikel und die Saatlatices war die Ermittlung der mittleren Partikeldurchmesser sowie der Partikelgrößenverteilung von enormer Wichtigkeit.

Dafür wurden von so vielen einzeln liegenden Partikel wie möglich Aufnahmen bei 2.000facher (PS/DVB-Chargen) oder bei 10.000facher (Saatlatices) Vergrößerung gemacht. Mittels des Grafikprogrammes „CorelDRAW 12“ wurden anschließend Kreise um die Partikel gelegt. Die Kreisdurchmesser wurden als Durchmesser der quasi sphärischen Partikel angenommen und anhand der auf den Bildern vorgegebenen Größenskala berechnet. Da in jeder Charge auch Partikel auftraten, die in ihrer Größe sehr stark von den anderen Partikeln abwichen, wurde nicht der Mittelwert aus allen erfassten Werten gezogen. Vielmehr wurde der am häufigsten aufgetretene Partikeldurchmesser als Maß genommen. Nur Partikel, deren

ermittelter Durchmesser nicht mehr als 5% von dieser Größe abwich, wurden in die Zählung aufgenommen.

Problematisch bei dieser Art der Auswertung ist der Einfluss der Probenvorbereitung, wie sie in Abschnitt 11.3.6 und 11.4.4 beschrieben wird. Es stellt sich die Frage, inwiefern die letztendlich unter dem Mikroskop betrachtete Probe als repräsentativ für die Gesamtheit einer Charge betrachtet werden kann. Die Saatlatices beispielsweise werden als Suspension auf den Träger aufgetragen, wobei auffällt, dass sich am Rand des Tropfens mehr Teilchen sammeln als mittig. Wenn der Probenträger anschließend mit Pressluft abgeblasen wird, kann es sein, dass in diesem Bereich die Teilchen schlechter am Träger haften und es daher zu einer Diskriminierung kommt. Auch bei den PS/DVB-Chargen liegt die Vermutung nahe, dass gerade größere Teilchen oder Agglomerate schlechter auf dem Träger haften und vermehrt weggepustet werden. Das kann, ebenso wie das subjektiv verstärkte Wahrnehmen von Partikeln, die vom erwarteten Durchmesser oder der erwarteten Form abweichen, zu einer unkorrekten Beurteilung der Chargenqualität führen. Da jedoch alle Chargen gleich behandelt wurden, ist von einer guten Vergleichbarkeit untereinander auszugehen.

Neben dem Durchmesser der betrachteten Partikel und ihrer Größenverteilung waren besonders für die PS/DVB-Partikel die Partikelform, das Auftreten von Beschädigungen und von Sekundärpartikeln sowie die Oberflächenstruktur Parameter, die untersucht wurden. Außerdem wurde der Einfluss einzelner Arbeitsschritte auf die Qualität der Chargen betrachtet. Für die Saatlatices war dies beispielsweise die Sedimentation, für die PS/DVB-Partikel die Porenextraktion, das Sieben sowie die Funktionalisierung.

Die Ergebnisse dieser Form der Charakterisierung werden in den Abschnitten 5 (Saatlatices), 6 und 8 (PS/DVB-Partikel) diskutiert.

Monolithische Phasen

Der Schwerpunkt bei der Untersuchung der monolithischen Phasen lag auf der strukturellen Beschaffenheit. Die makroskopische Struktur wird aus mikroskopischen Basiselementen gebildet, die sich in ihrer Form und ihrer Größe unterscheiden, wenn die Monolithen nach verschiedenen Synthesevorschriften hergestellt werden. Anzumerken ist jedoch, dass von den monolithischen Phasen immer nur kleine Bruchstücke betrachtet wurden. Eine vorherige Probenhomogenisierung wie bei den pulverförmigen sphärischen Phasen war nicht möglich.

Von Interesse waren neben der Mikrostruktur auch strukturelle Unterschiede, die über die Länge des Gesamtkörpers auftraten. Daher wurden von einigen Monolithen sowohl Teilstücke aus der Mitte als auch vom oberen und vom unteren Ende entnommen und untersucht.

Bei einer Probe konnte auch die Auswirkung einer längeren Temperierungsphase beobachtet werden.

Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen werden in Abschnitt 9 beschrieben.

Aufgrund der großen Volumina der monolithischen Proben kam es bei den Untersuchungen unter dem Rasterelektronenmikroskop zur Aufladung des Materials, was das Aufnehmen scharfer Bilder erschwerte. Daher wurden verschiedene Parameter wie die Probenvorbereitung, die angelegte Spannung, die Bedampfung, der Messmodus und der Detektor variiert. Die jeweiligen Experimente, mit denen schließlich die Einstellungen für gute Aufnahmen ermittelt wurden, werden in Abschnitt 11.5.3 erläutert.

4.4.2. Inverse Größenausschlusschromatographie zur Untersuchung der Porosität

Im Folgenden wird beschrieben, wie die Porosität der hergestellten Materialien untersucht wurde und welche Größen dabei im Rahmen dieser Arbeit von Interesse waren.

Anstelle einiger klassischer Verfahren, wie beispielsweise der Quecksilberporosimetrie oder der BET-Methode nach *S. Brunauer*, *P. Emmet* und *E. Teller* wurde die inverse Größenausschlusschromatographie als Untersuchungsmethode gewählt. Der Vorteil gegenüber den anderen Methoden zur Porositätsbestimmung liegt einerseits im geringen technischen Aufwand und andererseits in der Ähnlichkeit des Verfahrens zur späteren Verwendung des Materials als stationäre Phase.

Bei der Quecksilberporosimetrie wird das flüssige Metall unter Druck in die Poren des trockenen Materials gepresst (Intrusion). Je höher der angelegte Druck dabei ist, in desto kleinere Poren kann das flüssige Metall gelangen. Aus der Auftragung des angelegten Drucks gegenüber dem Porendurchmesser kann ermittelt werden, wie die Porenverteilung im Material aussieht.

Dabei werden zylindrische Porenformen zugrunde gelegt und die Druckdifferenz Δp über die *Washburn*-Gleichung 4-15 mit dem Porendurchmesser r_p verknüpft.

$$\Delta p = \frac{2\gamma_{\text{Hg}} \cdot \cos \theta}{r_p} \quad (\text{Gleichung 4-15})$$

Weitere Größen, die zur Berechnung bekannt sein müssen, sind der Kontaktwinkel θ mit der Probe sowie die Oberflächenspannung γ_{Hg} von Quecksilber [5, 137].

Für Phasen, die aus einzelnen Partikeln im unteren Mikrometerbereich bestehen, wird es schwierig, die Porenvolumina von den Zwischenkornvolumina zu unterscheiden. Ein weiterer Nachteil ist, dass der apparative Aufwand recht hoch ist. Um kleine Poren zu befüllen, müssen sehr hohe Drücke angelegt werden. Daher ist die Erfassung der Mikroporen nicht immer möglich. Da nur trockene Proben erfasst werden können, stimmt bei quellfähigen Materialien wie PS/DVB die ermittelte Porenstruktur nicht unbedingt mit der im mit Flüssigkeit benetzten System überein.

Ein Vorteil der Quecksilberporosimetrie ist der gegenüber der BET-Methode geringe zeitliche Aufwand. Bei dieser Methode wird die getrocknete Probe stark heruntergekühlt. Wenn eine Temperatur von 77,15 K erreicht ist, wird Stickstoff eingeleitet, der an der Oberfläche

adsorbiert und zunächst eine Monolage bildet. In Abhängigkeit der eingeleiteten Stickstoffmenge wird der Dampfdruck über der Probe gemessen. Dieser ändert sich, wenn sich weitere Moleküle auf der Oberfläche ablagern. In engen Poren kommt es schließlich zur so genannten „Kapillarkondensation“. Dabei werden die Poren nach und nach komplett gefüllt. Unter der Annahme zylinderförmiger Poren und der Vernachlässigung der zunächst gebildeten Monolage sind der Porenradius und der Dampfdruck über Gleichung 4-16 miteinander verknüpft [5, 113].

$$r_p = \frac{8,28}{\lg(p/p_0)} \quad \text{(Gleichung 4-16)}$$

p: Dampfdruck der zugegebenen Stickstoffmenge
p₀: Dampfdruck der adsorbierten Stickstoffmenge
r_p: Porenradius in nm

Auch bei diesem Verfahren wird die Erfassung der kleinsten Poren durch den maximal anlegbaren Druck begrenzt. Außerdem können wiederum nur druckstabile Proben im trockenen, ungequollenen Zustand untersucht werden.

Bei beiden Verfahren stehen die Proben lange Zeit mit den Sondenstoffen Hg oder N₂ in Kontakt. Daher werden auch die Poren, welche später im chromatographischen Prozess nicht oder nur schwer zugänglich sind, erfasst [65].

Die inverse Größenausschlusschromatographie hingegen bietet als flüssigchromatographisches Verfahren die Möglichkeit, Materialien im solvatisierten und gequollenen Zustand zu untersuchen. Sie ist für alle Materialien nutzbar, aus denen eine Trennsäule gepackt werden kann. *H. Barth et al.*, die eine umfassende Übersicht über die Größenausschlusschromatographie und verwandte Trenntechniken geben, stellen auch verschiedene Anwendungsmöglichkeiten für die inverse SEC vor [64].

Der apparative Aufwand ist deutlich geringer als bei den beiden anderen Verfahren, da ein einfaches HPLC-System bestehend aus Pumpe, Injektionsventil und Detektor ausreicht. Die Druckbelastung ist deutlich reduziert.

Die Bestimmung der Porosität findet statt, indem Sonden-Analyten, denen ein bestimmter Durchmesser zugeordnet wird, über die Phase geleitet werden. Dabei werden über die inverse SEC nur die schnell zugänglichen Poren erfasst, was der Anwendung in den häufig schnell ablaufenden Prozessen (Adsorption, Katalyse, chemische Reaktion), bei denen stationäre Phasen verwendet werden, nahe kommt [65]. Allerdings muss beachtet werden, dass langkettige Analyten dazu neigen, an Kunststoffgehäusen oder Kapillaren haften zu bleiben. Darum empfiehlt es sich, das System vollständig mit aus rostfreiem Stahl gefertigten Bauteilen zu versehen, zumal Eluenten wie THF Kunststoffteile angreifen können. Außerdem muss der Fluss des Eluenten kontinuierlich überwacht werden, um später die Elutionsvolumina der einzelnen Messungen berechnen zu können.

Da jeder Eluent die Materialien anders quellen lässt, müsste die Messungen idealer Weise in demjenigen Eluenten ausgeführt werden, in welchem die Phase später betrieben wird. Nichtsdestotrotz liegen die Ergebnisse der inversen SEC auch bei abweichendem Eluenten sicherlich näher am realen Bild der ionenchromatographisch zugänglichen Poren als die

Ergebnisse eines Verfahrens, das getrocknetes Material zur Bestimmung verwendet. Gelporosität beispielsweise tritt im trockenen Material überhaupt nicht auf, sondern erst im gequollenen Zustand.

Außerdem ist es mittels der inversen SEC möglich, den gesamten Porengrößenbereich zu erfassen, der für chromatographische Verfahren von Interesse ist.

Problematisch bei diesem Verfahren ist, ebenso wie bei anderen Verfahren auch, das jeweils zugrunde liegende Modell, da es sich bei der Bestimmung der Porenradien nicht um ein Absolutverfahren handelt [64]. Es gibt dazu verschiedene Ansätze, wie beispielsweise den von *A. Gorbunov et al.* oder von *J. Knox* und *H. Scott* [63]. In der vorliegenden Arbeit wurde das Verfahren von *I. Halász*, *K. Martin* und *P. Vogtel* verwendet, um die hergestellten Polymerphasen zu untersuchen [138, 139]. Damit können die benötigten Daten mit relativ wenig Aufwand so ermittelt werden, dass sie zumindest innerhalb dieser Arbeit vergleichbar sind. Mit Daten, denen andere Berechnungsgrundsätze zugrunde liegen, ist ein Vergleich hingegen nicht möglich.

Im Folgenden werden die von *I. Halász et al.* angenommenen Randbedingungen aufgeführt [138, 139]. Da dabei entscheidend ist, dass das Elutionsvolumen V_E bei gegebener Säulengeometrie und bei gegebener Porenstruktur eine Funktion der Molekülgröße ist, muss gelten:

- Es darf keine Adsorption an der stationären Phase auftreten.
- Die Analyten nutzen das gesamte ihnen zur Verfügung stehende Volumen. Das heißt, dass ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit im frei fließenden Eluenten proportional zum Zwischenkornvolumen V_0 ist. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den Poren befindlichen Eluenten ist dagegen proportional zum Porenvolumen V_P derjenigen Poren, in die sie eindringen können.
- Die Autoren setzen einen Asymmetriewert von maximal 2 voraus, da das Elutionsvolumen aus dem Peakmaximum und der Flussrate ermittelt wird.
- Die Fließgeschwindigkeit muss konstant gehalten werden.
- Die Temperatur muss konstant gehalten werden.
- Durch die Probenaufgabe dürfen keine breiten Analyten-Banden entstehen.

Außerdem gehen die Autoren von folgendem Porenmodell aus:

- Alle Poren sind gleichförmig.
- Alle Poren sind zylinderförmig.
- Alle Poren sind durchgehend.

Ausgehend von diesem Modell können bestimmte Parameter experimentell erfasst oder berechnet werden, wie die folgenden Abschnitte zeigen.

Um zunächst eine Verknüpfung der Molekülmasse mit dem Porendurchmesser zu erhalten, führten *I. Halász* und *K. Martin* verschiedene Experimente durch. Dabei untersuchten sie verschiedene, nicht quellfähige Silikagelphasen mit engen Verteilungen der Porendurchmesser sowohl mittels inverser SEC als auch mittels der klassischen Methoden

hinsichtlich ihrer Porosität. Anschließend wurden den eingesetzten Polystyrolstandards derart Ausschlusswerte ϕ zugeordnet, dass die Maxima der entstehenden Porendurchmesser-Verteilungskurve denen der klassischen Verfahren entsprachen. Die Ausschlusswerte geben die Durchmesser der kleinsten Poren an, in die der Analyt noch ungehindert eindringen kann. Der Zusammenhang zwischen dem Ausschlusswert und dem gewichtsgemittelten Molekulargewicht \overline{M}_w ergibt sich nach Gleichung 4-17 aus der Auftragung von $\log \overline{M}_w$ gegen $\log \phi$ und gilt strenggenommen nur für Dichlormethan, das als Lösungsmittel verwendet wurde. Allerdings sehen die Autoren diesen Term auch als gute Näherung für andere Lösungsmittel, in denen die Analyten sich gut lösen lassen.

$$\overline{M}_w = 2,25\phi^{1,7} \quad (\text{Gleichung 4-17})$$

Durch Umformen ergibt sich Gleichung 4-18, wobei ϕ jeweils in Ångström angegeben wird.

$$\phi \cong 0,62 \cdot (\overline{M}_w)^{0,59} \quad (\text{Gleichung 4-18})$$

Es muss hierbei beachtet werden, dass kleinen Molekülen ein willkürlicher Ausschlusswert zugeordnet wird. Die Autoren beschreiben, dass die so zugeordneten Porendurchmesser etwa 2,5mal größer sein müssen, als die Knäeldurchmesser der Analyten. Dies wird von ihnen auf sterische Hinderungen zurückgeführt, wobei jedoch vernachlässigt wird, dass sich die Knäuel auch strecken und somit in schmalere Poren eindringen können, wie A. Gorbunov *et al.* es durch Abbildung 4-31 beschreiben [63].

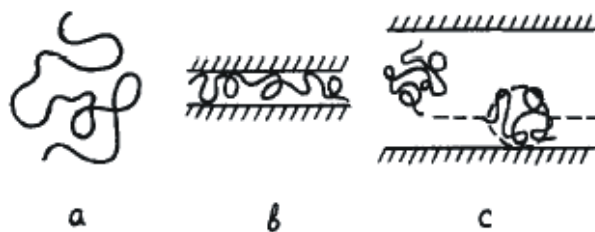


Abbildung 4-13: Nach A. Gorbunov *et al.* typische Konformationen von Makromolekülen in Lösung (a), in engen Poren (b) und in großen Poren (c); entnommen aus [63].

Großen Molekülen, denen keine der vorliegenden Poren zugänglich sind, steht nur das Zwischenkornvolumen V_0 zur Verfügung. Da diese Analyten die Trennstrecke als erstes verlassen, entspricht das Zwischenkornvolumen nach Gleichung 4-19 dem minimalen Elutionsvolumen $V_{E(\min)}$, das zuvor um das apparative Totvolumen V_{app} korrigiert wurde. Das apparative Totvolumen wurde ermittelt, indem Messungen ohne eingebaute Trennsäule durchgeführt wurden.

$$V_0 = V_{E(\min)} - V_{app} \quad (\text{Gleichung 4-19})$$

Dagegen steht sehr kleinen Analyten sowohl das Zwischenkornvolumen als auch das komplette Porenvolumen V_p zur Verfügung, weil sie in alle Poren eindringen können. Die Summe beider Volumina entspricht somit dem um V_{app} korrigierten maximalen Elutionsvolumen $V_{E(\max)}$, wie es Gleichung 4-20 darstellt.

$$V_{E(\max)} - V_{\text{app}} = V_0 + V_P \quad (\text{Gleichung 4-20})$$

Unter Einsetzen von Gleichung 4-19 lässt sich das Porenvolumen demnach aus den Größen $V_{E(\min)}$ und $V_{E(\max)}$ berechnen (s. Gleichung 4-21).

$$V_P = V_{E(\max)} - V_{E(\min)} \quad (\text{Gleichung 4-21})$$

Aus den experimentell erfassbaren oder berechenbaren Parametern kann die Rückstandssumme R nach Gleichung 4-22 in Prozent berechnet werden. Sie gibt für einen Analyten mit einem bestimmten Ausschlusswert an, welcher Anteil des gesamten Porenvolumens von Poren mit größerem Durchmesser als dem Ausschlusswert gebildet wird.

$$R = 100 \cdot \frac{((V_E - V_{\text{app}}) - V_0)}{V_P} = 100 \cdot \frac{(V_E - V_{E(\min)})}{(V_{E(\max)} - V_{E(\min)})} \quad (\text{Gleichung 4-22})$$

Durch die Auftragung dieser prozentualen Rückstandssumme gegen den logarithmierten Porendurchmesser lässt sich ermitteln, welcher mittlere Porendurchmesser ϕ_{50} in der Probe vorliegt (s. Abb. 4-14).

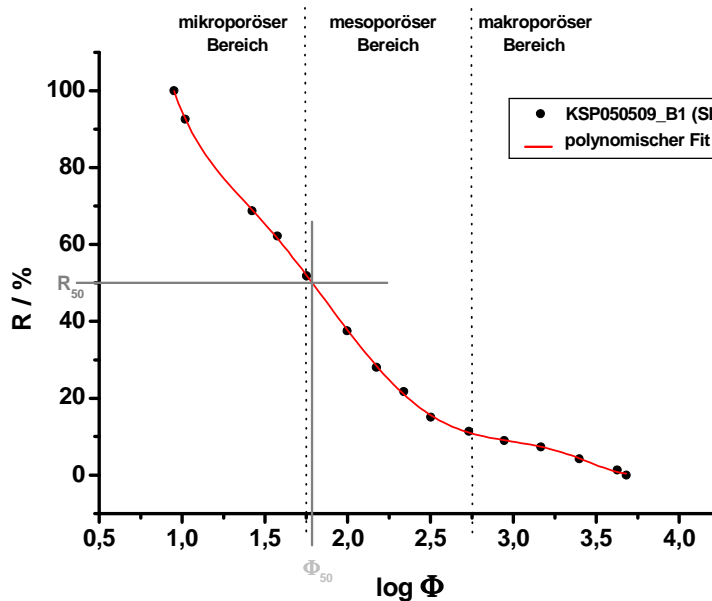


Abbildung 4-14: Rückstandssummenverteilung zur Ermittlung von Φ_{50} und der Porengrößenverteilung.

Über diesen Wert und das spezifische Porenvolumen $V_{P,s}$ kann nach Gleichung 4-23 eine Abschätzung der spezifischen Oberfläche S_s vorgenommen werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass die berechnete Oberfläche der Mantelfläche eines offenen Zylinders entspricht.

$$S_s [\text{cm}^2/\text{g}] = 4 \cdot \frac{V_{P,s} [\text{cm}^3/\text{g}]}{\phi_{50} [\text{cm}]} \quad (\text{Gleichung 4-23})$$

Die spezifischen Werte beziehen sich auf ein Gramm Trägermaterial und können berechnet werden, indem die Trennsäulen nach den Messungen ausgedrückt und das Trockengewicht des enthaltenen Polymers ermittelt wird (Masse an Trägermaterial m_s).

Üblicherweise wird die spezifische Oberfläche in m^2/g angegeben, so dass für diese Arbeit Gleichung 4-24 verwendet wurde. Zum besseren Verständnis der Umrechnung sind hier für beide Gleichungen die verwendeten Einheiten mit angegeben.

$$S_s [\text{m}^2/\text{g}] = 4000 \cdot \frac{V_{p,s} [\text{ml/g}]}{\phi_{50} [\text{nm}]} \quad (\text{Gleichung 4-24})$$

Mit der Materialdichte ρ_{Par} (Gleichung 4-25) und der skelettalen Dichte ρ_{Skel} (Gleichung 4-26) können noch zwei weitere Parameter bestimmt werden, die einen Vergleich der hergestellten Chargen ermöglichen.

$$\rho_{\text{par}} [\text{g/ml}] = \frac{m_s}{V_s} = \frac{m_s}{V_c - (V_0)} = \frac{m_s}{V_c - (V_{e(\text{min})} - V_{\text{app}})} \quad (\text{Gleichung 4-25})$$

Die Masse an Trägermaterial m_s wurde wie oben beschrieben durch Trocknung bestimmt. Das Volumen der stationären Phase V_s lässt sich berechnen, indem das Zwischenkornvolumen vom Volumen der Trennstrecke V_c abgezogen wird. Dieses kann aus den geometrischen Angaben des Säulenkörpers (Durchmesser, Trennstreckenlänge) ermittelt werden.

$$\rho_{\text{skel}} [\text{g/ml}] = \frac{m_s}{V_s - V_p} = \frac{m_s}{V_c - V_0 - V_p} \quad (\text{Gleichung 4-26})$$

Nach *S. Schütze* kann die als von der Herstellung unabhängig zu betrachtende skelettale Dichte als Kontrolle des ermittelten Porenvolumens dienen. Als Kontrollwert für die korrekte Bestimmung wird der Wert 1,05 g/ml für Polystyrol genommen [5].

Wie bereits erwähnt, sollten die ermittelten Werte nur untereinander verglichen werden, da bekannt ist, dass einige der von *I. Halász* und *K. Martin* gemachten Annahmen falsch sind. So kann über Gleichung 4-27 eine Verknüpfung der in Prozent angegebenen Rückstandssumme mit dem von *E. Casassa* und *Y. Tagami* beschriebenen Verteilungskoeffizienten K hergestellt werden (siehe Gleichung 4-28) [140].

$$V_E = V_0 + V_p \cdot K \quad (\text{Gleichung 4-27a})$$

$$K = \frac{(V_E - V_0)}{V_p} \quad (\text{Gleichung 4-27b})$$

$$R = 100 \cdot K \quad (\text{Gleichung 4-28})$$

Danach nimmt K für Analyten, die so klein sind, dass sie sowohl das Zwischenkornvolumen als auch das komplette Porenvolumen nutzen können, den Wert 1 an. Für große Analyten, denen nur das Zwischenkornvolumen zur Verfügung steht, nimmt K hingegen den Wert 0 an. *E. Casassa* und *Y. Tagami* zeigten jedoch, dass dies nicht der Fall ist. Für schlitzförmige

Poren mit einem Durchmesser von $2R$ beschreiben sie den in Gleichung 4-29 dargestellten Zusammenhang zwischen dem Verteilungskoeffizienten und dem Radienverhältnis des Moleküls und der Pore [63, 140].

$$K = \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} m^{-2} \cdot \exp \left[- \left(\frac{\pi \cdot m}{2} \cdot \frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (\text{Gleichung 4-29})$$

Mit „ r “ wird dabei der Trägheitsradius des Moleküls bezeichnet.

Grenzwertbetrachtungen zeigen, dass K auch dann nicht 0 wird, wenn der Trägheitsradius den Porenradius übersteigt. Dies bedeutet, dass die Moleküle sich verformen können, wie es schon in Abbildung 4-31 dargestellt wurde [63].

4.4.3. Untersuchung der chromatographischen Kenngrößen

Die wichtigste Charakterisierung der Polymere ist die Untersuchung der Trennung von Analyten im chromatographischen System. Erst dabei zeigt sich, ob die einzelnen Chargen überhaupt als Trägermaterial beziehungsweise als stationäre Phasen geeignet sind. Im Gegensatz zur inversen Größenausschlusschromatographie ist hierbei die erreichbare Trenneffizienz Gegenstand der Untersuchungen. Diese wird durch verschiedene Kenngrößen wiedergegeben, die im Folgenden beschrieben werden.

Zunächst muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Ergebnisse der chromatographischen Untersuchungen nicht unabhängig von verschiedenen Aspekten sind:

- Die **Güte der Trennstrecke** beziehungsweise des Packungsbettes hat einen entscheidenden Einfluss auf die Ergebnisse der chromatographischen Untersuchungen. Ein schlechtes Packungsbett führt zu einer schlechten Säuleneffizienz, auch wenn das verwendete Polymer aufgrund seiner strukturellen Beschaffenheit und seiner Porosität theoretisch eine höhere Effizienz zeigen könnte.
- Unterschiede in der **Porosität** der stationären Phasen können sich ebenfalls auf die Trennleistung auswirken. Neben der erreichbaren Kapazität hat die Porenform und -größe auch einen Einfluss auf den Massentransport zwischen stationärer und mobiler Phase.
- Der **apparative Einfluss** auf die Messergebnisse ist ebenfalls groß. Kommt es aufgrund von apparativen Totvolumina zur Verbreiterung der Peaks, wird die Trennleistung herabgesetzt, auch wenn die Trennstrecke an sich eine höhere Effizienz zeigen würde.
- Die **Messmethodik** hat ebenfalls einen Einfluss auf die ermittelte Effizienz einer Trennsäule. Wie in den Abschnitten 1 und 2 erläutert wurde, wirkt sich beispielsweise die **Fließgeschwindigkeit** auf die Bodenhöhe aus.

Daher wurden parallel zu den chromatographischen Untersuchungen Experimente zur Packungsgüte und zum apparativen Einfluss durchgeführt. Um den Einfluss der

Fließgeschwindigkeit zu berücksichtigen, wurde diese bei den Messungen variiert. Außerdem fanden gezielte Vergleiche hinsichtlich der Porosität statt.

Untersuchte chromatographische Kenngrößen

Als wichtigste Kenngrößen zum Vergleich der Effizienz der Trennsäulen wurden die Bodenhöhe und die reduzierte Bodenhöhe betrachtet. Daneben waren aber auch die Peaksymmetrie und die Breite auf halber Peakhöhe von Interesse, da sie die Packungsgüte und den Einfluss des apparativen Systems widerspiegeln.

Da der Staudruck Erkenntnisse über die Packungsdichte und über eine Veränderung des Packungsbettes geben kann, wurde er stets zusätzlich aufgeführt.

Für die Messungen mittels RP-HPLC waren die ermittelbaren Kenngrößen insofern eingeschränkt, als dass die verwendete Software „ChemStation for LC Systems“ keine Wahl der Formeln zuließ und nur bestimmte Größen überhaupt angegeben wurden, wie es bereits in Abschnitt 2.2.1 erläutert wurde. So konnten beispielsweise die effektiven Bodenzahlen nicht ermittelt werden, weswegen in Abschnitt 7 ausschließlich die nach Gleichung 2-11 berechnete Bodenhöhe H und die aus dieser berechnete reduzierte Bodenhöhe h angegeben werden.

Die Peaksymmetrie wurde nicht nach der üblichen Methode über das im Maximum gefällte Lot berechnet, sondern musste wie von der Software vorgegeben übernommen werden.

Bei den an den IC-Systemen durchgeführten Messungen hingegen konnten die in Abschnitt 2.2 angegebenen Gleichungen für die Berechnung von H_{eff} und h genutzt werden. Dafür wurden den Chromatogrammen die Bruttoretentionszeit t_R sowie die Totzeit t_M entnommen. Daraus konnten die Nettoretentionszeit t_R' sowie der Retentionsfaktor k berechnet werden. Die Breite auf 10% der Peakhöhe, $w_{0,1}$, wurde aus dem Gaußfaktor, der dem Programm „IC-Net 2.3“ entnommen werden konnte, berechnet, so dass auch die systematische Bodenzahl N_{sys} und die effektive Bodenzahl N_{eff} erfasst werden konnten. Somit lagen alle wichtigen Größen vor, um die Trenneffizienz miteinander vergleichen zu können.

5. Synthese und Charakterisierung der Saatlatices

Wie in Absatz 4.2.5 beschrieben, war es zunächst nötig, verschiedene Saatlatices herzustellen, die dann als Ausgangsmaterial für das *Ugelstad*-Verfahren dienen konnten. Um später bei der Synthese der PS/DVB-Partikel möglichst flexibel zu sein, sollte bei den Saatlatices der Größenbereich von 0,5 μm bis 1 μm abgedeckt werden.

In den folgenden Abschnitten wird beschrieben, welche experimentellen Parameter bei den Synthesen verändert wurden und welche Eigenschaften die resultierenden Chargen aufweisen.

5.1. Variation der experimentellen Parameter

Aus der bereits in Absatz 4.2.5 vorgestellten empirisch entwickelten Gleichung 4-1 von *J. Goodwin et al.* ergibt sich eine proportionale Abhängigkeit der Partikeldurchmesser von der Ionenstärke I_s sowie von der Monomerkonzentration M . Eine invers proportionale Abhängigkeit besteht hingegen für die Radikalstarterkonzentration I und die Temperatur T [133]. Um also gegenüber der von *S. Schütze* angegebenen Standardsynthese für 1 μm große Partikel kleinere Durchmesser zu erhalten, können entweder die Radikalstarterkonzentration und die Temperatur erhöht oder die Monomerkonzentration und die Ionenstärke vermindert werden [5]. Dabei muss beachtet werden, dass auch der Radikalstarter einen Beitrag zur Ionenstärke leistet.

In Tabelle 5-1 wird angegeben, in welcher Form die einzelnen Parameter bei jeder Charge variiert wurden. Zusätzlich sind die nach der Formel von *J. Goodwin* berechneten Partikeldurchmesser aufgeführt.

Insgesamt wurden zwölf Saatlatices mit Durchmessern im Bereich von 0,5 μm bis 1,3 μm hergestellt. Der Syntheseablauf und die genauen Syntheseparameter werden in Abschnitt 11.3.1 beschrieben. An dieser Stelle sollen jedoch schon einige allgemeine Anmerkungen zu den Synthesen gemacht werden:

- Die Reaktorparameter wie die Höheneinstellung der Rührblätter und die Rührgeschwindigkeit blieben stets gleich. Die Bezeichnungen „A“ und „D“ im Namen der Charge geben an, welcher der beiden baugleichen Reaktoren verwendet wurde.
- Die Monomerkonzentration wurde für alle Synthesen konstant gehalten.
- Die Wassermenge wurde nicht aktiv variiert. Aber aus Gründen der Durchführung ergaben sich teilweise leichte Abweichungen, die allerdings unterhalb von 1% lagen.

Bei einigen Synthesen konnten keine zufrieden stellenden Ergebnisse erhalten werden. Diese Chargen sind grau hinterlegt. Dabei verklumpten die Latices während der Synthese, so dass nur ein Bruchteil der Partikel abfiltriert werden konnte und der Großteil verworfen werden musste. Dadurch entstanden Suspensionen mit sehr geringer Latex-Konzentration. Die verklumpten Partikel schwammen als Schaum auf der Suspension auf. Je mehr Schaum vorhanden war, desto geringer war die Konzentration der erhaltenen Latices. Es lässt sich allerdings kein einfacher Trend erkennen, wonach ein bestimmter Parameter bzw. eine bestimmte Parameterkombination die Synthesen misslingen lässt. Um zu überprüfen, ob das

Misslingen reproduzierbar ist oder ob es unabhängig von den eigentlichen Syntheseparametern und eher auf apparative Größen wie einen zu hohen Gasstrom oder Temperaturschwankungen zurückzuführen ist, müssten mehrere Ansätze derselben Zusammensetzung parallel durchgeführt werden.

Tabelle 5-1: Durchgeführte Saatlatex-Ansätze; Chargen mit geringer Latex-Konzentration sind grau hinterlegt.

Saatlatexcharge	NaCl Abweichung	KPS Abweichung	I _s Abweichung	T Abweichung	d _p berechnet / µm
Standard nach [5]					1,01
KSSL050508_D2	+0,2%	+0,6%	---	---	1,01
KSSL270109_D2	+0,2%	+75%	+5,7%	---	0,90
KSSL260109_A2	-50%	+50%	-43%	---	0,81
KSSL050209_D2	-15%	+50%	-10%	+1,5%	0,80
KSSL220109_D2	+0,1%	+100%	+7,5%	+3,0%*	0,70
KSSL020708_A2	-88%	+200%	-66%	---	0,60
KSSL080508_A2	-100%	+0,4%	-92%	---	0,56
KSSL040209_A2	-88%	+102%	-74%	+3,0%	0,50
KSSL010708_D2	-87%	+103%	-73%	+4,4%	0,45
KSSL020608	-95%	---	-88%	+4,4%	0,44
KSSL030708_D2	-97%	+100%	-82%	+4,4%	0,41
KSSL160209_A2	-99%	+250%	-73%	+5,9%	0,35

*Der Thermostat war über Nacht ausgefallen. Die Polymerisation fand zuvor mindestens 5 Stunden lang bei der richtigen Temperatur statt.

In Tabelle 5-2 zeigt sich, dass die erhaltenen Partikel stets größer waren als nach der Formel berechnet. Diese Abweichungen lagen teilweise bei über 40%. Trotzdem kann die von *J. Goodwin et al.* entwickelte Formel als Richtlinie für die Größeneinstellung angesehen werden. Die Partikelgrößen der jeweiligen Chargen wurden wie unter Abschnitt 11.3.6 beschrieben ermittelt.

Insgesamt ist es gelungen, den geforderten Größenbereich abzudecken. Neben den selbst hergestellten Latices wurden noch zwei weitere Latices vergleichend untersucht und zur Polymersynthese eingesetzt:

Die Charge „S260401-3“ mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 1,0 µm wurde im Jahr 2001 von *S. Schütze* während ihrer Dissertation hergestellt [5]. Der Saatlatex „S050127.Cpc“ mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 0,85 µm wurde von einer externen Quelle übernommen. Die genauen Syntheseparameter beider Charge sind unbekannt.

Tabelle 5-2: Vergleich von berechnetem und gemessenem Durchmesser der synthetisierten Saatlatices; Chargen mit geringer Latex-Konzentration sind grau hinterlegt.

Charge	$d_p \text{ REM}$ / μm	$d_p \text{ berechnet}$ / μm	Abweichung
KSSL050508_D2	1,27	1,01	+25%
KSSL050209_D2	1,05	0,80	+31%
KSSL270109_D2	1,01	0,90	+12%
KSSL260109_A2	0,86	0,81	+7%
KSSL080508_A2	0,80	0,56	+44%
KSSL220109_D2	0,78	0,70	+12%
KSSL020708_A2	0,68	0,60	+13%
KSSL040209_A2	0,58	0,50	+16%
KSSL020608	0,56	0,44	+28%
KSSL010708_D2	0,52	0,45	+16%
KSSL030708_D2	0,49	0,41	+21%
KSSL160209_A2	0,48	0,35	+36%

5.2. Charakterisierung

Die Charakterisierung der Latices erfolgte vor allem im Anschluss an die Dialyse und soll in den folgenden Abschnitten beschrieben werden.

Neben einer rein optischen Beurteilung, welche anhand der beobachteten Konzentration, der Partikelform, der mittleren Teilchendurchmesser sowie der Dispersität vorgenommen wurde, erfolgten auch die Ermittlung der jeweiligen Trockenmasse sowie der Aufnahmekapazität an organischer Phase und eine Betrachtung der Kettenlängenverteilung von Polystyrol innerhalb der einzelnen Latices.

Bei denjenigen Latices, welche nicht zur PS/DVB-Synthese verwendet wurden, wurde auf eine vollständige Charakterisierung verzichtet.

5.2.1. Beurteilung während der Synthese

Schon während der Synthese und der Aufarbeitung im direkten Anschluss daran konnten Rückschlüsse auf die Größe und die Qualität des entstandenen Latex gezogen werden.

Beispielsweise kann bei fünfhundertfacher Vergrößerung unter dem Lichtmikroskop zwar keine exakte Größenbestimmung der Partikel vorgenommen werden, im direkten Vergleich zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Chargen, wie es in Abbildung 5-1 dargestellt ist. Der Größenunterschied zwischen dem unteren Latex „KSSL050508_D2“ mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 1,3 μm und den nur etwa halb so großen Teilchen von „KSSL010708_D2“ (im Bild oben) lässt sich sehr gut erkennen.

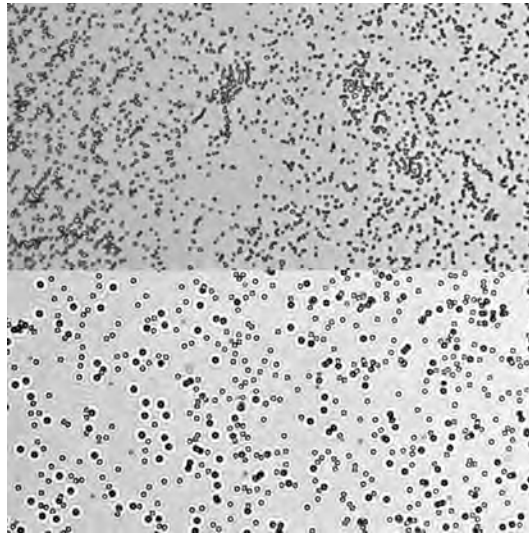


Abbildung 5-1: Lichtmikroskopische Aufnahme der Saatlatices „KSSL010708_D2“ (0,52 μm ; oben) und „KSSL050508_D2“ (1,27 μm ; unten) bei 500facher Vergrößerung.

Ein wichtiges Kriterium neben der Partikelgröße ist, wie schon angesprochen, eine hohe Konzentration an Latexteilchen.

Schon gegen Ende der Synthese kann abgeschätzt werden, ob der hergestellte Latex eine hohe oder eine geringe Partikelkonzentration hat. So sollte sich beispielsweise möglichst wenig verklumptes Material bilden, da die Konzentration der Latices abhängig davon ist, wie viel Rückstand in den Filtern verbleibt und verworfen werden muss. Bei der Synthese von „KSSL270109_D2“ war der Gasstrom zu hoch eingestellt, so dass das Material sich zu verklumpen begann und auf der flüssigen Phase aufschwamm. Daher musste später ein Großteil der Charge verworfen werden, weil sich das verklumpte Material nicht mehr filtrieren ließ. Bei der Einstellung des Gasstromes sollte daher stets darauf geachtet werden, dass nur etwa alle zwei Sekunden eine Gasblase aus dem Gaseinlassrohr austritt.

Ein weiteres Kriterium ist die Farbe der jeweiligen Latexsuspension. Die Chargen mit hohen Konzentrationen zeigen ein strahlendes Weiß, während Phasen mit geringer Ausbeute nur milchig trüb sind.

Abbildung 5-2 zeigt drei verschieden stark konzentrierte Saatlatexsuspensionen im direkten Vergleich. Wenn die Suspensionen nach der Dialyse erschütterungsfrei gelagert werden, setzen sich die Latexpartikel mit der Zeit am Gefäßboden ab. Je breiter diese abgesetzte Zone ist, desto konzentrierter ist die Suspension. Bei Charge „KSSL020708_D2“ (mittig) ist ein sehr breiter Bereich an abgesetztem Material erkennbar. Nach dem Aufschlännen erscheint diese Latexsuspension strahlend weiß und zeigt unter dem Lichtmikroskop eine sehr hohe Teilchendichte. Bei den Chargen „KSSL270109_D2“ (links) und „KSSL220109_D2“ (rechts) ist der Bereich an abgesetzten Partikeln hingegen sehr gering, wobei sich im Überstand von „KSSL220109_D2“ noch viel Material zu befinden scheint. In Abbildung 5-3 ist der Farbunterschied der überstehenden Suspensionen noch deutlicher zu erkennen.

Es zeigt sich auch, dass die Suspension mit hoher Latex-Konzentration das Licht bricht, wodurch ein farbiges Schillern an der Gefäßwand entsteht. Auch dünne Latexschichten wie beispielsweise an der Gefäßwand oder getrocknete Latexproben schillern farbig.

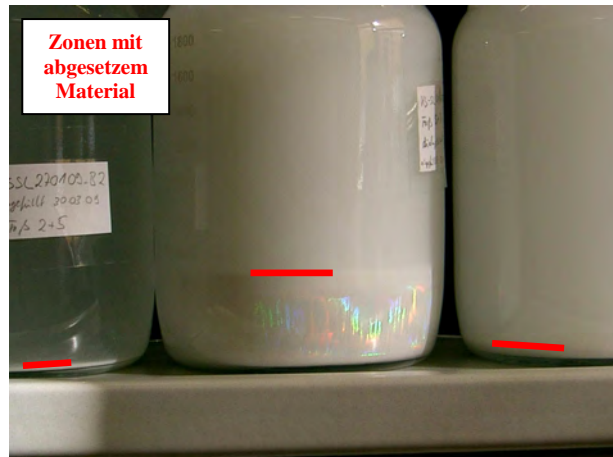


Abbildung 5-2: Ausbildung von Konzentrations-Zonen durch Sedimentation; links: KSSL270109_D2; mittig: KSSL020708_D2; rechts: KSSL220109_D2.

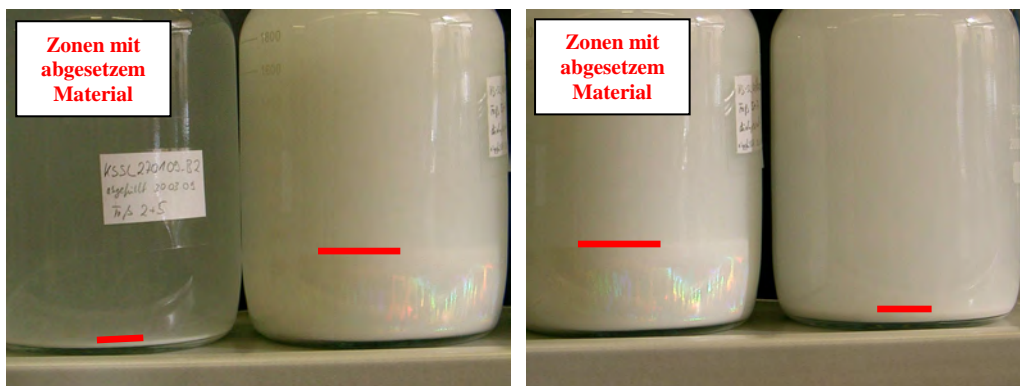


Abbildung 5-3: Farbliche Unterschiede des Überstandes bei verschieden stark konzentrierten Saatlatex-suspensionen; linkes Bild: KSSL270109_D2 (links) und KSSL020708_D2 (rechts); rechtes Bild: KSSL020708_D2 (links) und KSSL220109_D2 (rechts).

Vor allem Grün und Rot, aber auch ein blauer Farbton treten dabei auf. Bei den getrockneten Proben wurden außerdem stark glänzende Oberflächen beobachtet. Dies geschieht dadurch, dass sich die gleichgroßen Partikel zu regelmäßigen Mustern anordnen, wie die Abbildungen 5-4 und 5-5 es anhand von Aufnahmen unter dem Lichtmikroskop und unter dem Rasterelektronen-mikroskop zeigen.

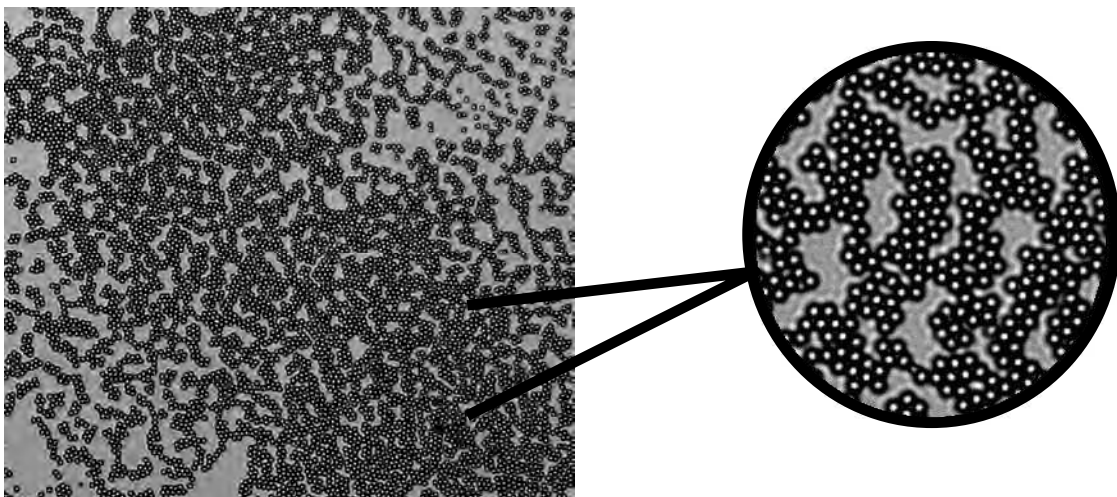


Abbildung 5-4: Lichtmikroskopische Aufnahme (ohne Deckblättchen) eines monodispersen Saatlatex bei 500facher Vergrößerung.

Da Partikel mit deutlich abweichender Größe diese Muster stören, kann das auch von *J. W. Goodwin et al.* beschriebene Schillern als Zeichen der Monodispersität angesehen werden [134]. Allerdings gilt es zu beachten, dass sich die wirkliche Güte eines Latex bezüglich seiner Partikelgrößenverteilung erst nach dem Quellen im *Ugelstad*-Verfahren zeigt. Denn die kaum sichtbaren Größenunterschiede bei den Latexpartikeln werden später durch das Quellen mit organischer Phase und die damit verbundene Größenzunahme vervielfacht und sind bei den PS/DVB-Partikeln dann viel deutlicher zu erkennen.

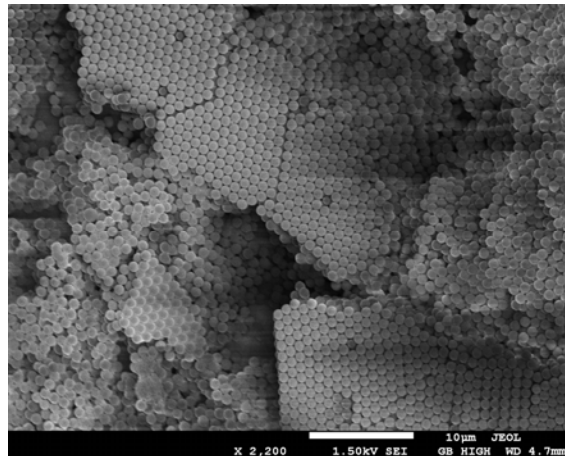


Abbildung 5-5: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines monodispersen Saatlatex bei 2.200facher Vergrößerung.

5.2.2. Trockenmasse der Saatlatices

Von einigen Latices, die zur Synthese geeignet schienen, wurden, wie unter Abschnitt 11.3.4 beschrieben, Trockenmassen ermittelt. Sie werden in Tabelle 5-3 aufgeführt.

Von der Charge „KSSL050508_D2“ wurden in einem Abstand von ca. 16 Monaten Proben gezogen. Da zwischen diesen Proben bezüglich der Trockenmasse keine Veränderung aufgetreten ist, kann davon ausgegangen werden, dass der Gehalt nach einer Lagerungsdauer von ca. 6 Monaten offenbar stabil ist. Inwiefern das auch auf die anderen Proben zutrifft, müsste allerdings überprüft werden.

Tabelle 5-3: Ermittelte Trockenmassen einiger Saatlatices.

Charge	Trockenmasse	Trockenmasse gPolystyrol/ml _{Saatlatex}
KSSL050508_D2		
17.01.2009	4,68%	0,05
11.05.2010	4,68%	0,05
KSSL010708_D2	7,79%	0,08
KSSL020708_A2	6,54%	0,07
KSSL040209_A2	12,53%	0,13
KSSL160209_A2	9,96%	0,10
S260401-3	5,16%	0,05

Der ermittelte Gehalt an Polystyrol pro Milliliter Saatlatex kann als grober Richtwert für die im *Ugelstad*-Verfahren einzusetzende Menge an Saatlatex dienen. Die genaue Menge wird dann über eine Saatlatexeinstellung, wie sie in Abschnitt 11.3.5 beschrieben wird, ermittelt.

5.2.3. Quellfähigkeit der Saatlatices mit organischer Phase

Jeder Saatlatex muss dahingehend untersucht werden, welche Menge an organischer Phase er im *Ugelstad*-Verfahren aufnehmen kann. Dabei dient als Richtwert die Trockenmasse. Da sie jedoch nur den Gesamtgehalt an Polystyrol angibt, nicht jedoch, ob dieser Gehalt auf wenige größere oder mehrere kleinere Partikel verteilt ist, muss die Untersuchung der Aufnahmekapazität im *Ugelstad*-Verfahren selber geschehen. Die genaue Prozedur wird in Abschnitt 11.3.5 beschrieben.

In Tabelle 5-4 werden die Ergebnisse der einzelnen Experimente gezeigt. Es wird angegeben welches Volumen des untersuchten Saatlatex jeweils für die Normalsynthese verwendet werden muss. Dabei erfolgte die Umrechnung aus dem während der Saatlatexeinstellung eingesetzten Volumen an Saatlatex und dem Verbrauch an organischer Phase.

Tabelle 5-4: Quellfähigkeit der Saatlatices mit organischer Phase.

Charge	d_p REM	Volumen an Saatlatex zur Aufnahme von 200 ml org. Phase	enthaltene Menge an Polystyrol	$\frac{V_{\text{Saatlatex}}}{V_{\text{org. Phase}}}$
KSSL050508_D2	1,27 μm	26,0 ml	1,30 g	1 / 8
S260401-3	1,00 μm	25,0 ml	1,25 g	1 / 8
S050127.Cpc	0,85 μm	36,5 ml	n. b.	1 / 6
KSSL020708_A2	0,68 μm	14,5 ml	1,02 g	1 / 14
KSSL040209_A2	0,58 μm	8,0 ml	1,04 g	1 / 25
KSSL010708_D2	0,52 μm	14,5 ml	1,16 g	1 / 14
KSSL160209_A2	0,48 μm	13,0 ml	1,30 g	1 / 15

Da jede Saatlatexeinstellung nur einmal durchgeführt wurde, handelt es sich bei den angegebenen Volumina streng genommen um Schätzwerte. Denn da die Portionierung der organischen Phase bei diesen Einstellungs-Synthesen nach Gefühl erfolgte und erst im Nachhinein durch Kontrolle am Lichtmikroskop überprüft werden konnte, konnte keine millilitergenaue Einstellung stattfinden. Vielmehr wurde durch genaues Beobachten während der Einstellung das Gesamtergebnis beurteilt und daraus die Volumina für die Normalsynthese abgeschätzt. Traten beispielsweise nach Zugabe der letzten Portion der organischen Phase sehr viele Sekundärpartikel auf, wurde zur Berechnung der Standardmenge von einer kleineren Menge an organischer Phase ausgegangen. Traten dagegen nur vereinzelte Sekundärpartikel auf, wurde das berechnete Ergebnis gegebenenfalls abgerundet.

Außerdem wurden die Latexvolumina immer auf ganze oder halbe Milliliter gerundet, damit sie gut mittels Mess- oder mittels Vollpipetten pipettiert werden konnten. Bei der Charge „KSP050509_B1“ beispielsweise wurden während der Saatlatexeinstellung auf 25 ml

Saatlatex 195 ml organische Phase gegeben. Daraus ergibt sich somit für 200 ml organische Phase ein Latexvolumen von 25,6 ml. Da wenige Sekundärpartikel aufgetreten waren, wurde das Latexvolumen aufgerundet und ein Standardwert von 26 ml angenommen. Ähnlich verhielt es sich für die Einstellungen „KSP100210_B1“ und „KSP100210_C1“.

Idealerweise würde die so abgeschätzte Saatlatexmenge in einer folgenden Normalsynthese überprüft werden. Aus zeitlichen Gründen war dies jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

Der Gesamtgehalt an Polystyrol in den einzelnen Synthesen schwankt um bis zu 27%. Darin bestätigt sich, dass die einzusetzende Menge eines neuen Saatlatex sich nur grob über die Trockenmasse abschätzen lässt und eine experimentelle Saatlatexeinstellung unumgänglich ist. Die Quellfähigkeit hängt vermutlich nicht nur von der Gesamtmenge an Polystyrol, sondern auch von der Verteilung innerhalb der Partikel ab. Die gleiche Menge Polystyrol kann beispielsweise auf wenige größere Partikel mit einer relativ kleinen Gesamtoberfläche oder auf viele kleine Partikel mit einer entsprechend größeren Gesamtoberfläche verteilt sein.

5.2.4. Rasterelektronenmikroskop

Von jedem der hergestellten Latices wurden Aufnahmen unter dem Rasterelektronenmikroskop gemacht. Anhand dieser Aufnahmen wurden einerseits die mittleren Durchmesser ermittelt und andererseits wurde eine allgemeine Beurteilung vorgenommen. Einige der Aufnahmen in 5.000facher und 10.000facher Vergrößerung werden im Folgenden gezeigt.

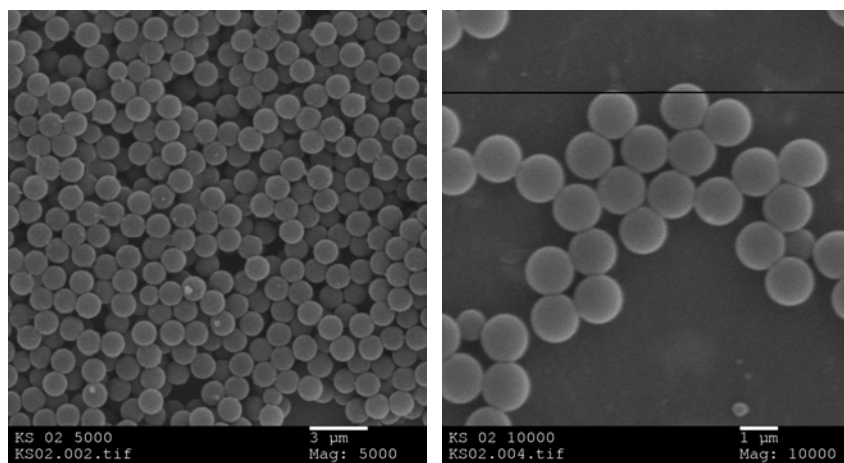


Abbildung 5-6: Saatlatex „KSSL050508_D2“ (1,27 µm) in 5.000facher und 10.000facher Vergrößerung; Gerät: JEM-3010 UHR; die Aufnahmen wurden von *R. Penzel* gemacht.

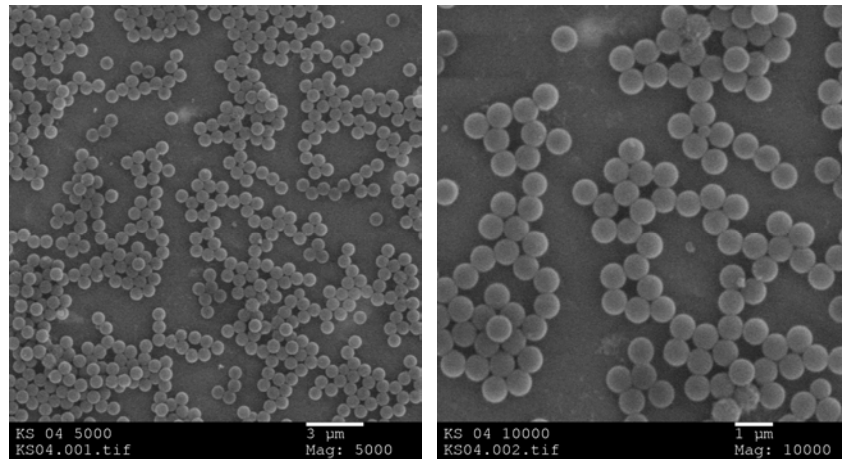


Abbildung 5-7: Saatlatex „KSSL020708_A2“ (0,68 µm) in 5.000facher und 10.000facher Vergrößerung; Gerät: JEM-3010 UHR; die Aufnahmen wurden von *R. Penzel* gemacht.

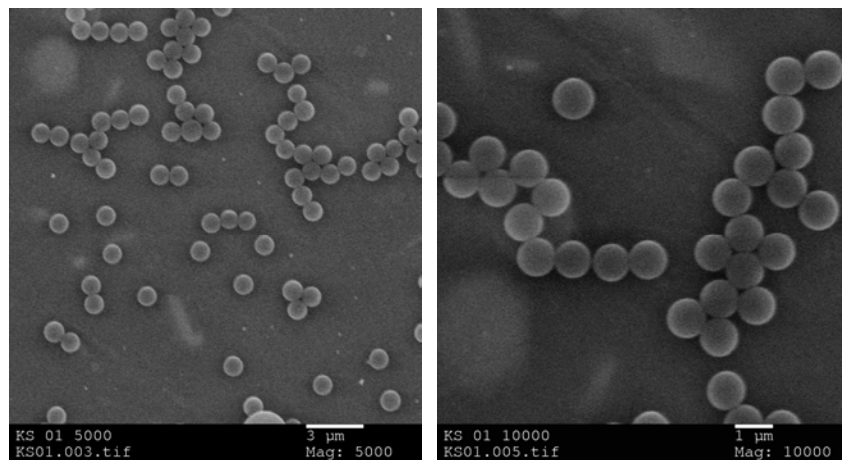


Abbildung 5-8: Saatlatex „S260401-3“ (1,01 µm) in 5.000facher und 10.000facher Vergrößerung; Gerät: JEM-3010 UHR; die Aufnahmen wurden von *R. Penzel* gemacht.

Einige der Abbildungen zeigen neben den Saatlatexpartikeln eine Art Kruste, die sich um die Partikel herum gebildet hat. Dabei handelt es sich vermutlich um Dialyserückstände. Da die Probe nass auf den Träger aufgebracht wird (s. Abschnitt 11.3.6), trocknen auch Salzreste oder Styrol, die noch in der Matrix enthalten sind, auf dem Träger ein und bilden die sichtbaren Krusten.

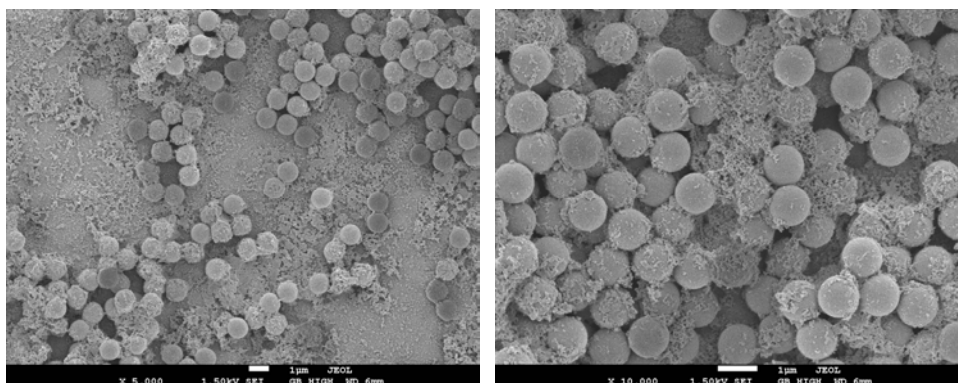


Abbildung 5-9: Saatlatex „KSSL050209_D2“ (1,04 µm) in 5.000facher und 10.000facher Vergrößerung; Gerät: JSM-7500F.

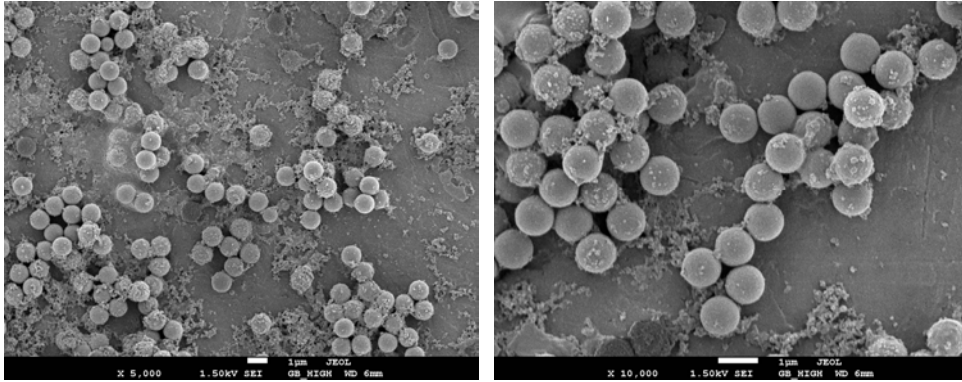


Abbildung 5-10: Saatlatex „KSSL270109_D2“ (1,00 µm) in 5.000facher und 10.000facher Vergrößerung;
Gerät: JSM-7500F.

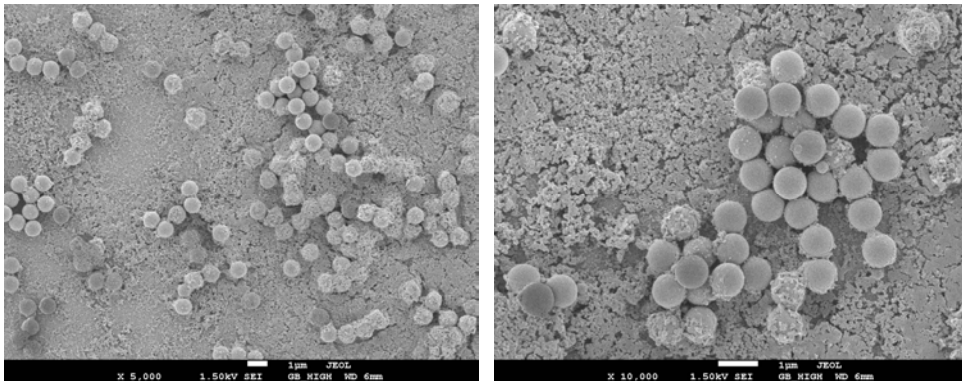


Abbildung 5-11: Saatlatex „KSSL260109_A2“ (0,86 µm) in 5.000facher und 10.000facher Vergrößerung;
Gerät: JSM-7500F.

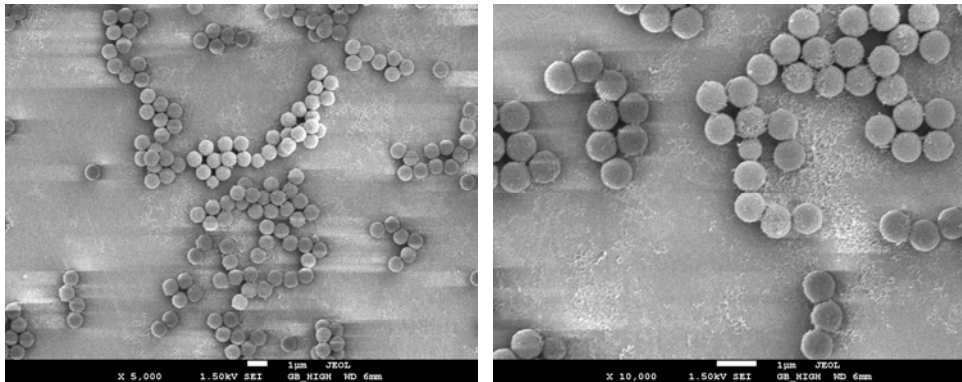


Abbildung 5-12: Saatlatex „KSSL080508_A2“ (0,80 µm) in 5.000facher und 10.000facher Vergrößerung;
Gerät: JSM-7500F.

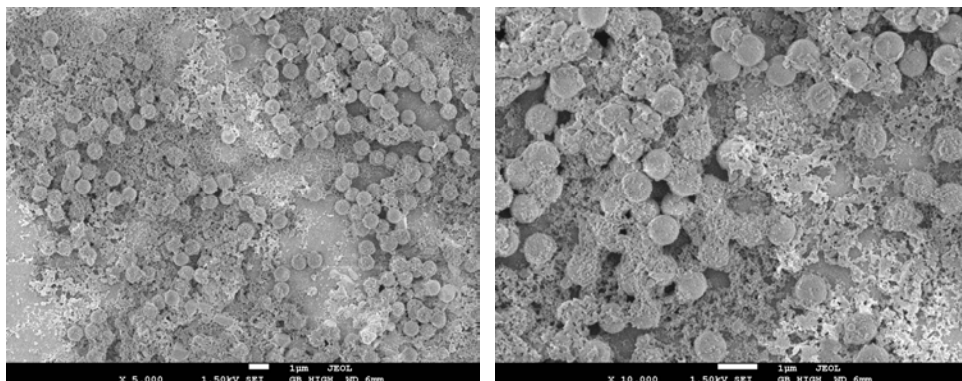
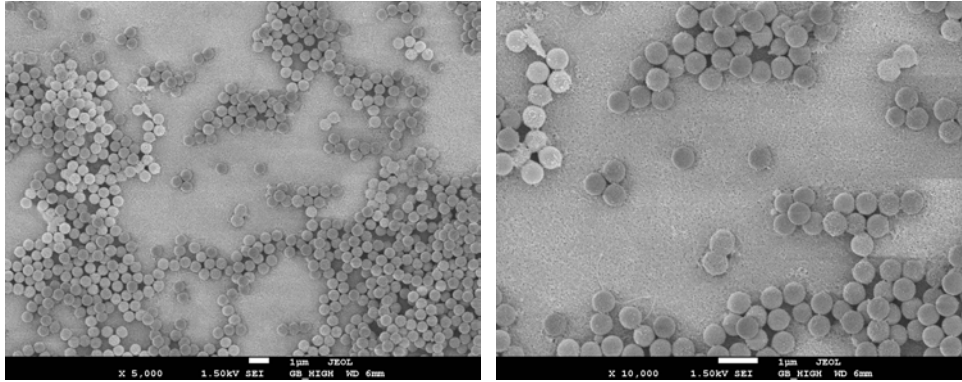
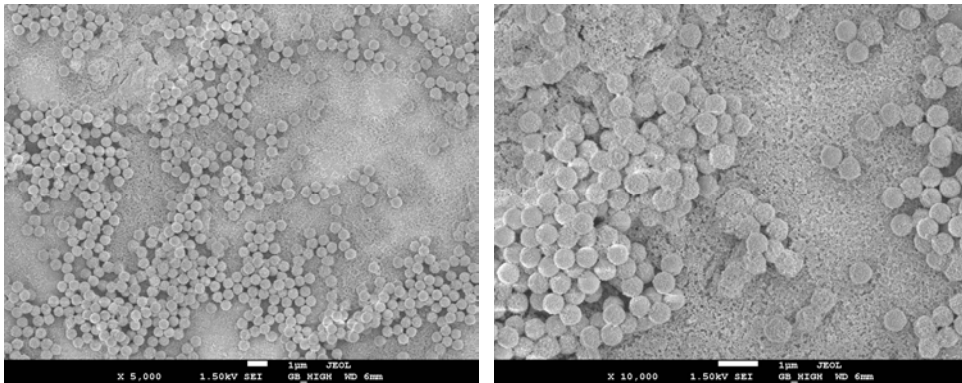


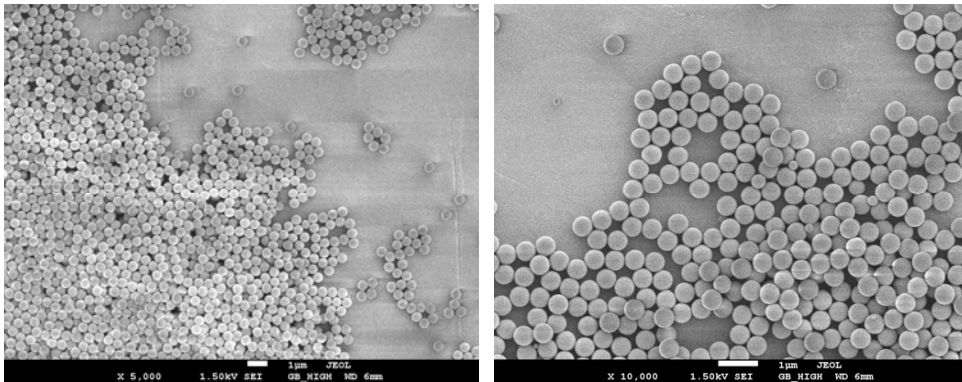
Abbildung 5-13: Saatlatex „KSSL220109_D2“ (0,78 µm) in 5.000facher und 10.000facher Vergrößerung;
Gerät: JSM-7500F.



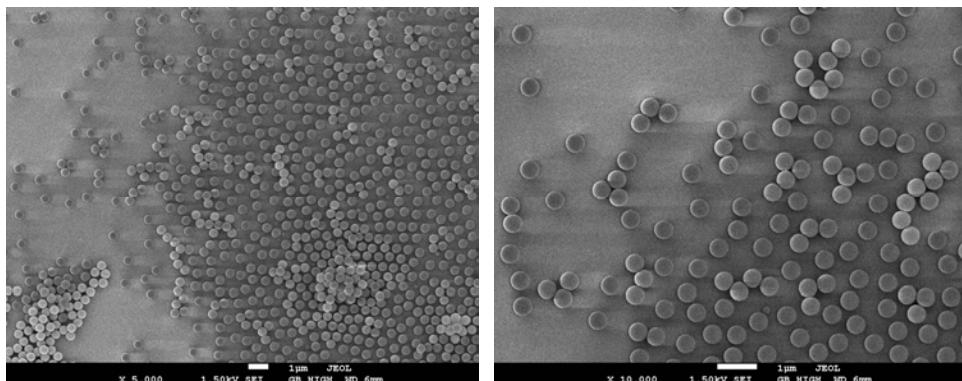
**Abbildung 5-14: Saatlatex „KSSL040209_A2“ (0,58 µm) in 5.000facher und 10.000facher Vergrößerung;
Gerät: JSM-7500F.**



**Abbildung 5-15: Saatlatex „KSSL020608“ (0,56 µm) in 5.000facher und 10.000facher Vergrößerung;
Gerät: JSM-7500F.**



**Abbildung 5-16: Saatlatex „KSSL010708_D2“ (0,52 µm) in 5.000facher und 10.000facher Vergrößerung;
Gerät: JSM-7500F.**



**Abbildung 5-17: Saatlatex „KSSL030708_D2“ (0,49 µm) in 5.000facher und 10.000facher Vergrößerung;
Gerät: JSM-7500F.**

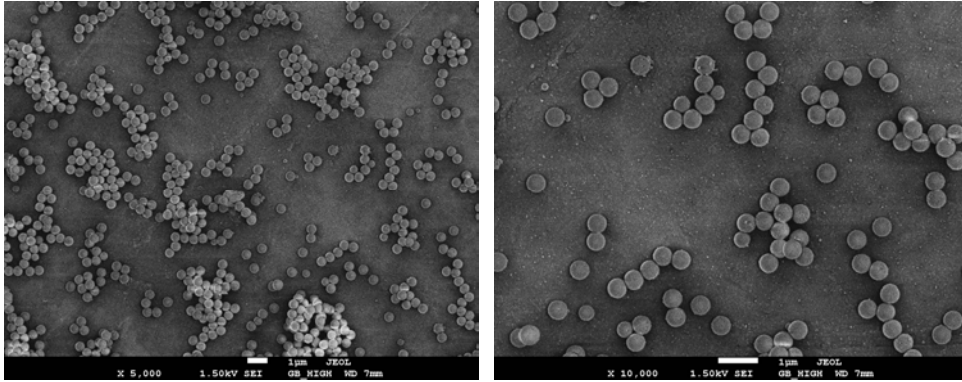


Abbildung 5-18: Saatlatex „KSSL160209_A2“ (0,48 µm) in 5.000facher und 10.000facher Vergrößerung; Gerät: JSM-7500F.

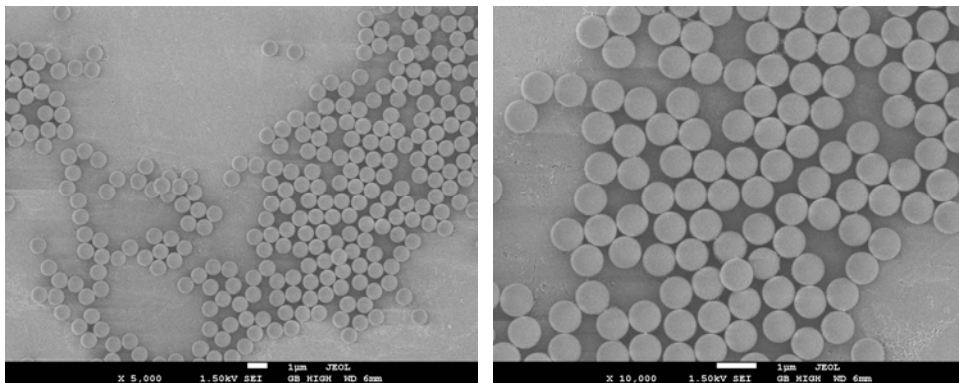


Abbildung 5-19: Saatlatex „S050127.Cpc“ (0,85 µm) in 5.000facher und 10.000facher Vergrößerung; Gerät: JSM-7500F.

Die mittleren Partikelgrößen wurden wie in Abschnitt 11.3.6 beschrieben bestimmt. Dabei konnte bei einigen Proben nur auf sehr wenige Partikel, die einzeln lagen, zurückgegriffen werden. Aus den ermittelten Werten wurde der Mittelwert gebildet und angegeben.

Anzumerken ist, dass solche Partikel, welche offensichtlich nicht der mittleren Größe entsprachen (siehe Markierung in Abb. 5-20), nicht bei der Auszählung beachtet wurden. Die angegebenen Werte sind also nur als Richtwerte und keinesfalls als absolut zu betrachten. Da das Verfahren jedoch sowohl für alle Saatlatex-Chargen, als auch für alle Polymerchargen konstant gehalten wurde, können die Daten untereinander verglichen werden.

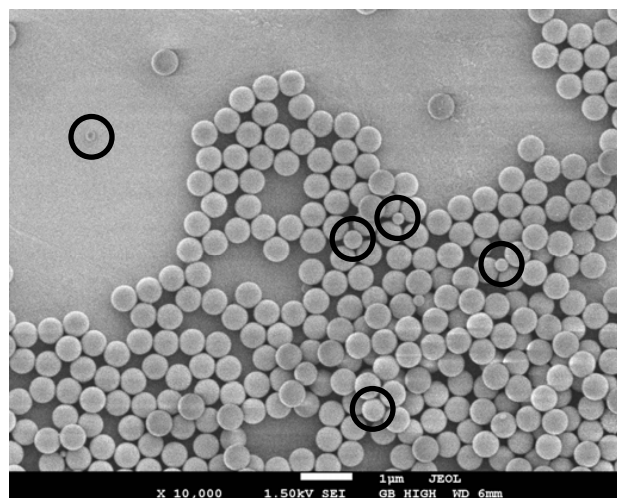


Abbildung 5-20: Die markierten Partikel wurden bei der Ermittlung des mittleren Durchmessers nicht berücksichtigt; 10.000fache Vergrößerung; Gerät: JSM-7500F.

Die am häufigsten auftretende Partikelgröße wurde als Richtwert festgelegt. Alle Partikel, die nicht mehr als 5% von dieser Größe abweichen, wurden in die Auswertung mit einbezogen. In Tabelle 5-5 ist daher auch der Anteil dieser Partikel an der ausgezählten Probe zu sehen. Da bei der Auszählung Partikel mit großer Abweichung zum mittleren Partikeldurchmesser zu einem größeren Prozentsatz erfasst werden, liegen die wahren Verteilungswerte jedoch näher bei 100% als hier angegeben.

Bei den Chargen „KSSL050508_D2“, „KSSL020708_A2“ und „S260401-3“ muss beachtet werden, dass die Ergebnisse aus Aufnahmen ermittelt worden sind, die an einem Rasterelektronenmikroskop (JEM-3010 UHR) mit weniger hoher Auflösung gemacht wurden. Vergleichsmessungen von PS/DVB-Partikeln an beiden Geräten ergaben, dass die ermittelten Größen um bis zu 8% voneinander abweichen können, wobei kein einheitlicher Trend zu kleineren oder größeren Werten festgestellt werden konnte.

Durch die Variationen der Syntheseparameter konnten Saatlatices über den gewünschten Größenbereich von 0,5 µm bis 1 µm hergestellt werden. Die Chargen „S260401-3“ und „S050127.Cpc“ ergänzen den Bereich zusätzlich.

Tabelle 5-5: Anteil der Teilchen mit mittlerem Partikeldurchmesser an der Gesamtcharge.

Charge	$d_{p\text{ REM}}$ / µm	Anzahl der ausge- zählten Partikel	prozentualer Anteil der ausgezählten Partikel im Größenbereich
KSSL050508_D2	1,27	42	100
S260401-3	1,00	24	92
S050127.Cpc	0,85	63	98
KSSL080508_A2	0,80	42	100
KSSL020608	0,56	46	93
KSSL010708_D2	0,52	91	100
KSSL020708_A2	0,68	30	97
KSSL030708_D2	0,49	70	99
KSSL220109_D2	0,78	17	88
KSSL260109_A2	0,86	45	98
KSSL270109_D2	1,01	69	99
KSSL040209_A2	0,58	67	97
KSSL050209_D2	1,05	27	93
KSSL160209_A2	0,48	141	97

Da von einigen Chargen nur wenige Partikel ausgezählt werden konnten, ist es schwierig, eine Aussage über die Partikelgrößenverteilung zu treffen. Beispielhaft sollen zwei Verteilungen von Proben mit hoher Partikelzahl gezeigt werden. Es ist erkennbar, dass sich jeweils eine gaußartige Häufigkeitsverteilung mit nur einem Maximum ergibt.

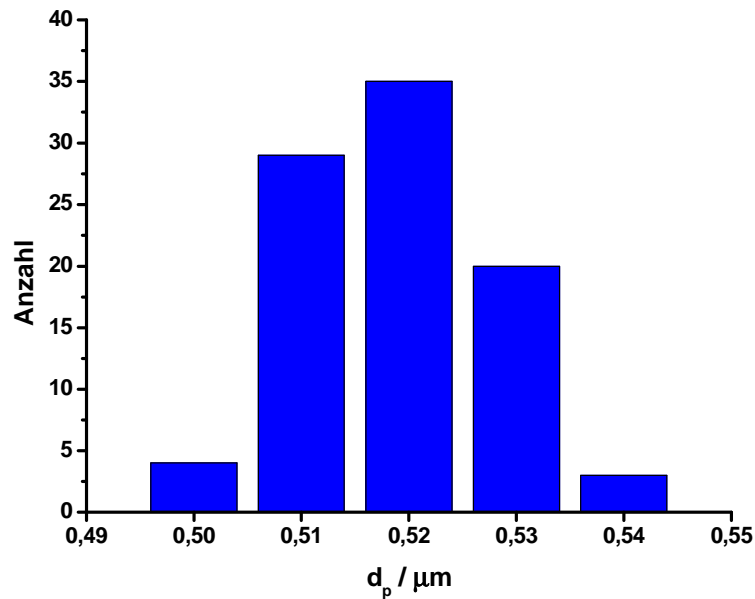


Abbildung 5-21: Größenverteilung im Saatlatex „KSSL010708_D2“ (91 Partikel).

Bei der Charge „KSSL160209_A2“ treten allerdings auch Partikel auf, die in ihrer Größe deutlich von diesem Maximum abweichen. Jedoch ist ihre Häufigkeit gegenüber der Hauptfraktion bei 0,50 μm sehr gering.

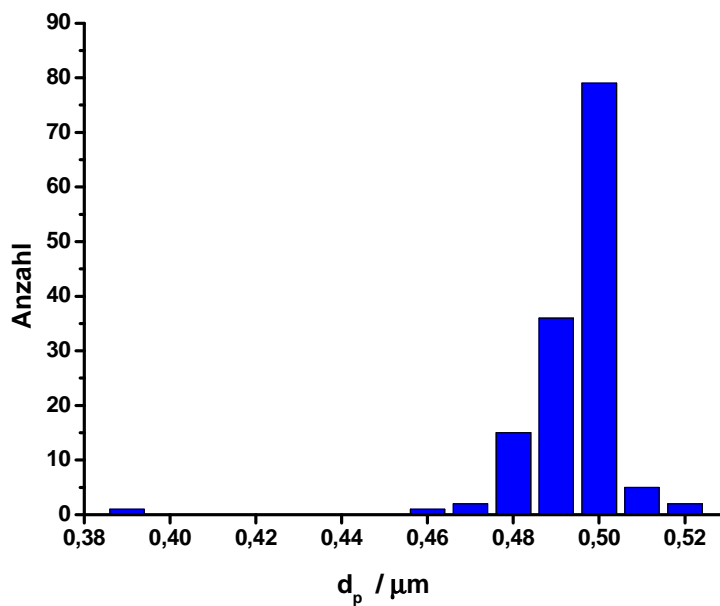


Abbildung 5-22: Größenverteilung im Saatlatex „KSSL160209_A2“ (141 Partikel).

5.2.5. Untersuchung der Saatlatices mittels SEC

Diejenigen Latices, welche im Verlauf dieser Arbeit zur Synthese von PS/DVB-Partikeln verwendet wurden, wurden mittels Größenausschlusschromatographie auf einer kommerziellen Gelpermeationssäule des Typs „PSS SDV analytical linear XL“ der Firma PSS Polymer Standards Service GmbH (Deutschland, Mainz) untersucht. Die Säule hatte eine Trennstreckenlänge von 300 mm und einem Innendurchmesser von 8 mm. Die experimentelle

Durchführung wird in Abschnitt 11.3.10 beschrieben. Die entsprechenden Chromatogramme sind in Abbildung 5-23 gezeigt.

Im Bereich zwischen 7 und 11 Minuten befinden sich die Signale der Polystyrolketten. Im hinteren Bereich treten kleine Maxima auf, die von dem im Eluenten enthaltenen Stabilisator Butylhydroxytoluol (BHT) und vermutlich von noch in der Probe vorhandenen Styrolresten stammen.

Es fällt auf, dass der 2001 von *S. Schütze* hergestellte Latex „S260401-3“ ein deutlich abweichendes Bild zeigt. Hier treten zwei Maxima auf, während alle anderen Latices nur ein Maximum zeigen. Dies könnte erklären, warum mit diesem Latex getätigte Synthesen stets Polymere mit nicht ausreichender Qualität (vgl. Abschnitt 6.2) lieferten.

Generell sind die Peaks der Latices mit kleineren Partikeln breiter, was auch auf eine breitere Kettenlängenverteilung schließen lässt. Eine Ursache ist sicherlich, dass diese Latices nicht sedimentiert wurden, da sich auch über Monate des Ruhens keine sich abgrenzenden Phasenzonen ausgebildet hatten.

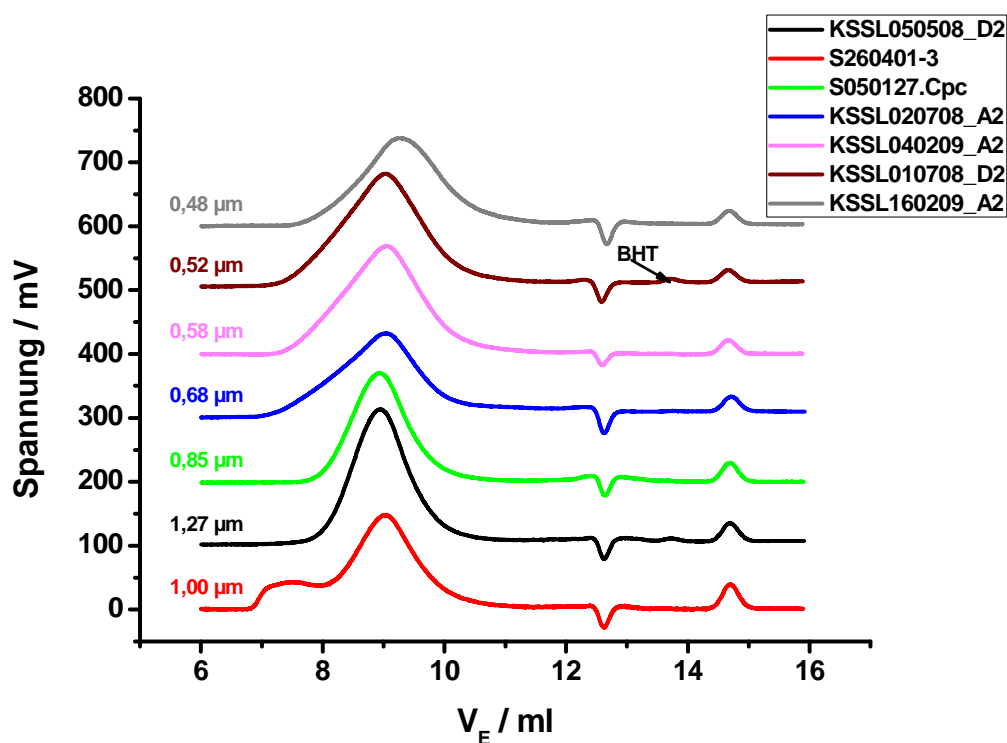


Abbildung 5-23: Chromatogramme der einzelnen Saatlatices aus der größenausschlusschromatographischen Untersuchung; Säule: PSS SDV analytical linear XL (PSS Polymer Standards Service GmbH, Deutschland, Mainz); 8 mm (I.D.) x 300 mm; 5 µm Partikel (PS/DVB); Vorsäule: GPC-Vorsäule PSS SDV; 8 mm (I.D.) x 50 mm; 5 µm Partikel (PS/DVB); Flussrate: 1 ml/min; Eluent: THF stabilisiert mit BHT.

Durch das Messen von Kalibrationsstandards wurde die in Abschnitt 11.3.10 gezeigte Kalibrationskurve erhalten, der zwei Ausgleichsgeraden zugeordnet wurden. Das Einsetzen der für die Saatlatexproben ermittelten Messwerte in die jeweilige Geradengleichung ergab Richtwerte für die in den Proben enthaltenen Molmassen. Da keines der oben gezeigten Chromatogramme schmale Peaks zeigt, ist davon auszugehen, dass jede Probe eine Kettenlängenverteilung aufweist. Somit ist es sinnvoll, Bereiche anstelle von absoluten Massen anzugeben.

Die Wertebereiche für die Peakmaxima werden in Tabelle 5-6 angegeben. Die Hauptmaxima liegen im Bereich von 9,19 ml bis 9,51 ml, was Molmassen von 190.000 g/mol bis 100.000 g/mol entspricht. Bei einem Elutionsvolumen von ca. 7,7 ml, was einer Molmasse um 2,6 Millionen entspricht, liegt das abweichende Maximum des Latex „S260401-3“.

Insgesamt zeigen bis auf „S260401-3“ alle Latices ein ähnliches Bild. Es wurde erwartet, dass aufgrund der Herstellung deutlichere Unterschiede in der Kettenlängenverteilung sichtbar würden. Da die Verteilungen sehr breit sind, ist es fraglich, ob mit einer anderen SEC-Säule bessere Auflösungen und somit eine differenziertere Betrachtung möglich wären.

Tabelle 5-6: Auswertung der SEC-Messungen der zur Synthese verwendeten Saatlatices auf der kommerziellen Säule „PSS SDV analytical linear XL“.

Charge	V _E (Maximum)	Molmassenbereich (berechnet)
KSSL050508_D2	9,19 ml	um 186.000 g/mol
KSSL010708_D2	9,20 ml	um 182.000 g/mol
KSSL020708_A2	9,28 ml	um 155.000 g/mol
KSSL040209_A2	9,30 ml	um 151.000 g/mol
KSSL160209_A2	9,51 ml	um 102.000 g/mol
S260401-3	7,74 ml 9,29 ml	um 2.600.000 g/mol um 134.000 g/mol
S050127.Cpc	9,20 ml	um 182.000 g/mol

Schon früher getätigte Untersuchungen einiger Latices auf einer Säule mit selbst hergestelltem Packungsmaterial zeigen ebenfalls eine unzureichende Auflösung, obwohl eine andere Porengrößenverteilung vorliegt, wie aus dem Vergleich der Kalibrationskurven (vergleiche Abschnitt 11.3.10) hervorgeht. Bei der verwendeten stationären Phase handelte es sich um die unfunktionalisierte Charge „KSP050509_B1“ mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 5,34 µm. Die erhaltenen Chromatogramme der einzelnen Saatlatexproben werden in Abbildung 5-24 gezeigt. Für den Saatlatex „S260401-3“ wird ein Peak mit einer Schulter im vorderen Bereich erhalten. Die Auflösung ist hier somit schlechter als auf der zuvor beschriebenen Trennsäule.

Die Kalibrationskurve mit den ermittelten Ausgleichsgeraden ist wiederum im Experimentalteil (Abschnitt 11.3.10) gezeigt.

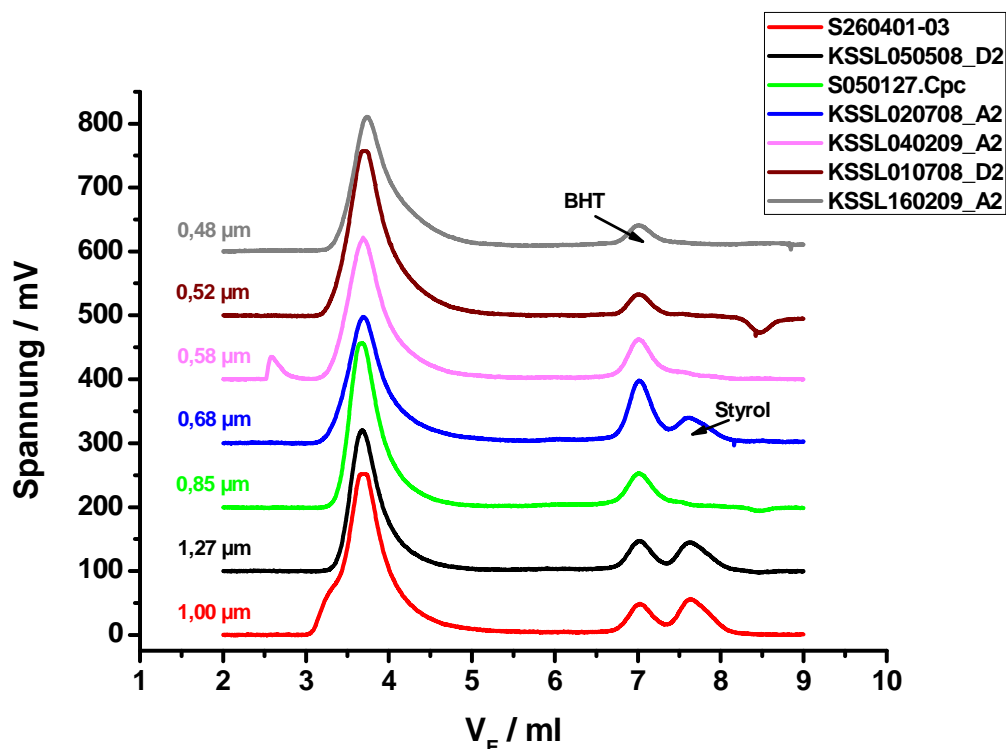


Abbildung 5-24: Chromatogramme der einzelnen Saatlatices aus der größenausschlusschromatographischen Untersuchung; Säule gepackt mit „KSP050509_B1“ (5,34-µm-Partikel, PS/DVB); 4 mm (I.D.) x 250 mm; Flussrate: 0,3 ml/min; Eluent: THF stabilisiert mit BHT.

Die berechneten Molmassen sind in Tabelle 5-7 angegeben. Zum Vergleich sind auch die Abweichungen zu den Ergebnissen, welche die kommerzielle Säule lieferte, aufgeführt. Die Werte für die Latices „KSSL050508_D2“ und „S050127.Cpc“ stimmen sehr gut überein, während bei den übrigen Chargen größere Abweichungen auftreten. Die kommerzielle Säule ist besser für die Messungen geeignet, da sie einen größeren linearen Bereich aufweist. Allerdings wäre eine noch bessere Auflösung der Analyten wünschenswert, um weitere Erkenntnisse über die Unterschiede zwischen den einzelnen Latices gewinnen zu können.

Tabelle 5-7: Auswertung der SEC-Messungen der zur Synthese verwendeten Saatlatices auf der selber hergestellten, mit dem Material „KSP050509_B1“ gepackten Säule.

Charge	V _E (Maximum)	Molmassenbereich (berechnet)	Abweichung zu Tabelle 5-6
KSSL050508_D2	1,09 ml	181.000 g/mol	-3%
KSSL010708_D2	1,10 ml	155.000 g/mol	-15%
KSSL020708_A2	1,10 ml	167.000 g/mol	+8%
KSSL040209_A2	1,10 ml	167.000 g/mol	+11%
KSSL160209_A2	1,11 ml	115.000 g/mol	+13%
S260401-3	n.b.* (Schulter am Peak) 1,10 ml	167.000 g/mol	+25%
S050127.Cpc	1,09 ml	181.000 g/mol	-0,5%

* nicht bestimmbar

5.3. Zusammenfassung der Ergebnisse

Durch die Variation der von *S. Schütze* beschriebenen Synthese zur Darstellung von 1 μm großen Saatlatexpartikeln nach den von *J. Goodwin et al.* ermittelten experimentellen Einflussgrößen konnte der gewünschte Größenbereich von 0,5 μm bis 1,3 μm erfolgreich abgedeckt werden.

Insgesamt wurden zwölf Saatlatices mit verschiedenen Durchmessern im genannten Bereich hergestellt, wobei die extern zur Verfügung gestellte Charge „S050127.Cpc“ und die aus der Promotionsarbeit von *S. Schütze* stammende Charge „S260401-3“ den Bereich ergänzen.

Die Einstellung der Syntheseparameter zur Darstellung von Partikeln eines bestimmten Durchmessers kann grob nach der von *J. Goodwin et al.* angegebenen Formel erfolgen, wobei alle hergestellten Phasen größer waren als berechnet. Inwiefern sich dieser Befund auch bei mehrfacher Wiederholung einer Synthese bestätigt, sollte durch zukünftige Experimente überprüft werden.

Zu beachten ist unbedingt, dass der Syntheseverlauf sehr genau zu beobachten ist, damit beispielsweise einer Verklumpung durch einen zu starken Gasstrom rechtzeitig entgegen-gewirkt werden kann.

Ob die Synthesen, bei denen Latices mit geringer Konzentration entstanden sind, durch einen veränderten Gasstrom positiv beeinflusst werden könnten, oder ob das Misslingen das Resultat der gewählten Parameterkombination ist, sollte ebenfalls in zukünftigen Synthesen überprüft werden.

Bei der Charakterisierung der hergestellten Chargen sind vor allem die Untersuchung unter dem Rasterelektronenmikroskop, die Quellfähigkeit sowie die Größenausschluss-chromatographie der einzelnen Chargen von Interesse.

Unter dem Rasterelektronenmikroskop werden Deformationen und die Dispersität sichtbar. Außerdem kann der mittlere Durchmesser abgeschätzt werden. Dies sind wichtige Bezugsgrößen, die später mit den hergestellten Polymerchargen verglichen werden können.

Sollen die Menge an organischer Phase oder die Saatlatexmenge während der Polymer-synthese verändert werden, ist es wichtig, die Quellfähigkeit des verwendeten Saatlatex zu kennen. Daher muss diese direkt in einer *Ugelstad*-Synthese ermittelt werden, da das alleinige Betrachten der Trockenmasse dafür nicht ausreichend ist.

Die größenausschlusschromatographische Untersuchung wiederum kann Hinweise darauf geben, ob ein Saatlatex noch zur Synthese verwendbar ist, wie das Beispiel des Latex „S260401-3“ zeigt. Wichtig ist dabei ein Bezugslatex, von dem bekannt ist, dass er gute Polymerchargen erzeugt.

Um eine feinere Charakterisierung der enthaltenen Kettenlängen vornehmen zu können, sollte zukünftig eine andere Trennsäule verwendet werden, da die beiden untersuchten Säulen keine einzelnen Fraktionen auftrennen konnten. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass alle Latices eine breite Verteilung an Kettenlängen haben, deren Maximum um einen ähnlichen Bereich herum schwankt.

6. Synthese und Charakterisierung von PS/DVB-Partikeln

In diesem Abschnitt werden zunächst die verschiedenen Synthesestrategien sowie die danach erfolgten Synthesen vorgestellt, welche zu Polymerchargen mit unterschiedlich großen Partikeln geführt haben. Anschließend wird beschrieben, wie die Aufarbeitung der Rohprodukte erfolgte und mit welchen Methoden die einzelnen Polymerchargen charakterisiert wurden. Besonders hervorgehoben werden dabei die Untersuchungen unter dem Rasterelektronenmikroskop sowie mittels inverser Größenausschlusschromatographie. Schließlich werden alle hergestellten Polymerchargen im direkten Vergleich zueinander aufgeführt, so dass eine zusammenfassende Bewertung der verschiedenen Syntheserouten vorgenommen werden kann.

Wie in Abschnitt 4 beschrieben, wurden bei der Herstellung der einzelnen PS/DVB-Chargen verschiedene Parameter variiert. Diese Variationen der Menge an organischer Phase (org. Phase), der Menge an Saatlatex (SL) sowie des Durchmessers der verwendeten Saatlatices werden in den folgenden Teilabschnitten im Einzelnen beschrieben, wobei sich die Ergebnisse teilweise überlappen und ergänzen.

Der komplette Ablauf einer Standardsynthese nach *S. Schütze* ist im experimentellen Teil unter Abschnitt 11.4.2 angegeben [5]. Zum besseren Verständnis werden aber schon in Tabelle 6-1 die wichtigsten Syntheseparameter für eine solche Standardsynthese aufgeführt. Die Mengen an Reagenzien werden der Ansatzgröße (AG) entsprechend proportional angepasst. Die Rührereinstellungen hingegen sind unter anderem vom verwendeten Reaktortyp abhängig und werden daher für die Ansatzgrößen „1“ und „2“ gesondert angegeben.

Tabelle 6-1: Syntheseparameter einer Standardsynthese zur Herstellung von Partikeln mit einem Durchmesser von ca. 4,6 µm; nach *S. Schütze* [5].

Syntheseschritt	Rührer / rpm		Dauer / h	Bestandteile des Reaktionsgemisches AG „1“	
	AG „1“	AG „2“			
Vorlage	150	100		Wasser*: 146 ml Saatlatex (100%) **: 25 ml, d_p: 1,0 µm	
Zugabe Vorquellemulsion:	150	100		Vorquellemulsion:	20 ml
Zugabe Transportmittel:	300	175		Transportmittel:	10 ml
Vorquellen:	150	100	12 - 13,5		
Zugabe Hilfsstoffe:	200	175		Hilfsstoffe I:	Wasser, Emulgator, Oberflächenaktivator
Zugabe org. Phase:	250	200		org. Phase (100%):	70 ml DVB (55%) 130 ml Toluol
Quellen:	200	175	2 - 2,5		
Polymerisation:	460	500	22 - 24		
<i>Trommsdorff</i> -Effekt:	bis 600	bis 1000		Hilfsstoffe II:	Wasser, Emulgator

* Das Gesamtvolumen der Vorlage aus Wasser und Saatlatex soll 171 ml betragen. Die Wassermenge ist abhängig von der zuzugebenden Saatlatexmenge.

** Das zuzugebende Saatlatexvolumen muss durch eine vorangehende Saatlaticeeinstellung ermittelt werden und kann variieren.

Für alle Synthesen gilt allgemein:

- Zusammensetzung und Mengenverhältnis der Vorquelllemulsion (VQE), des Transportmittels und der Hilfsstoffe I wurden immer gleich gehalten, aber an die Ansatzgröße angepasst.
- Die Zusammensetzung der organischen Phase wurde nicht verändert.
- Die Zeiten für Vorquellen und Polymerisation lagen immer im angegebenen Rahmen, während die Dauer des Quellschrittes bei den Saatlatexeinstellungen teilweise überschritten wurde.
- Wenn die Synthesevariationen eine Anpassung der Rührereinstellungen nötig machten, wird dies im entsprechenden Teilabschnitt angegeben.
- Die Bezeichnungen „A“ und „D“ im Namen der Charge geben an, welcher der beiden baugleichen kommerziellen Reaktoren verwendet wurde. „B“ und „C“ stehen für die kleineren, selbstgebauten Reaktoren (s. Abschnitt 4.2.3).
- Die Rührblatteinstellung in den Reaktoren „B“ und „C“ konnte nicht so gleichförmig vorgenommen werden wie bei den kommerziellen Reaktoren, die vor allem für die Saatlatexsynthese verwendet wurden. Die Rührblätter wurden nach Augenmaß ca. 0,5 cm bis 1 cm über dem Reaktorboden justiert.
- Die Ansatzgrößen werden ebenfalls im Namen angegeben. „0,5“ steht für die halbe Ansatzgröße (ca. 0,75 l), „1“ für die von *S. Schütze* beschriebene Standardsynthese (ca. 1,5 l) und „2“ für die in den 3-Liter-Reaktoren „A“ und „D“ durchgeführten Synthesen.

6.1. Verwendete Saatlatices

In Tabelle 6-2 werden diejenigen Saatlatices aufgeführt, aus denen die für die vorliegende Arbeit wichtigen PS/DVB-Chargen hergestellt wurden. Daneben fanden weitere Experimente statt, die hier nicht erwähnt werden.

Für die Synthesen wurden nur Latices mit ausreichend hoher Konzentration gewählt (vergleiche Abschnitt 5.2.1), so dass auch im Anschluss an diese Arbeit weitere Experimente folgen können. Für die ersten Experimente wurde der im Jahr 2001 durch *S. Schütze* hergestellte Saatlatex „S260401-3“ verwendet, da er direkt einsatzfähig war. Alle anderen Saatlatices, bis auf „S050127.Cpc“, mussten zunächst noch hergestellt und dann mindestens 6 Monate lang abgelagert werden.

In der rechten Spalte von Tabelle 6-2 sind die PS/DVB-Chargen angegeben, die aus dem jeweiligen Saatlatex hergestellt wurden. Jedoch wurden nicht alle dieser aufgeführten Polymerchargen auch im Rahmen dieser Arbeit vollständig charakterisiert, da nicht immer für die Chromatographie geeignete Phasen erhalten wurden. Dennoch haben die entsprechenden Synthesen zum Erkenntnisgewinn beigetragen, so dass in einigen Passagen darauf eingegangen wird.

Tabelle 6-2: Verwendete Saatlatex-Chargen und daraus hergestellte Polymerchargen.

Saatlatexcharge	Polymerchargen
KSSL050508_D2	KSP050509_B1 KSP080210_B1 KSP080210_C1 KSP100510_B1 KSP100510_C1 KSP140610_B1
KSSL010708_D2	KSP280409_B1 KSP030609_B1
KSSL020708_A2	KSP280409_C1 KSP030609_C1 KSP140610_C1
KSSL040209_A2	KSP100210_B1 KSP150210_B1
KSSL160209_A2	KSP100210_C1 KSP150210_C1
S260401-3	KSP101207_B1 KSP171207_B1 KSP150108_B0,5 KSP150108_C0,5 KSP220108_B0,5 KSP220108_C0,5 KSP300108_B0,5 KSP300108_C0,5 KSP040308_A2 KSP040308_D2 KSP050509_C1
S050127.Cpc	KSP220409_B1 KSP220409_C1

6.2. Größenvariation durch die eingesetzte Menge an organischer Phase im *Ugelstad*-Verfahren

Die Menge an zugegebener organischer Phase war der erste Parameter, der bei der Synthese der PS/DVB-Partikel verändert wurde. Dabei wurden Experimente mit zwei verschiedenen Saatlatices durchgeführt: „S260401-3“ und „KSSL050508_D2“.

Abbildung 6-1 zeigt die bei einer Variation des Anteils an organischer Phase erwartete Veränderung der Partikelgröße. Als Berechnungsgrundlage für die Erwartungswerte wurde die Volumenänderung des jeweils eingesetzten Saatlatex zu den mit der gesamten Menge an organischer Phase gequollenen Partikeln verwendet. Dabei wurde die durch die Vorquell-emulsion bedingte Volumenzunahme unter der Annahme, dass sie in allen Synthesen annähernd gleich sei, ignoriert. Weiterhin wurde einerseits angenommen, dass der Latex direkt und gleichmäßig gequollen wird, ohne dass sich ein Teil der organischen Phase erst in die Lücken zwischen den Ketten einlagert, und andererseits, dass die Aufnahmekapazität des Latex unabhängig von der zugegebenen Menge an organischer Phase ist.

Die so berechneten Geraden schneiden die y-Achse beim Volumen der beiden verwendeten Saatlatices ($0,52 \mu\text{m}^3$ für S260401-3 und $1,1 \mu\text{m}^3$ für KSSL050508_D2) und laufen außerdem über die in der realen Synthese maximal mögliche Menge von 200 ml (100%) hinaus. Eine

über 100% liegende Zugabe an organischer Phase würde in der real durchgeführten Synthese anstelle einer weiteren Volumenzunahme zur Bildung von Sekundärpartikeln führen.

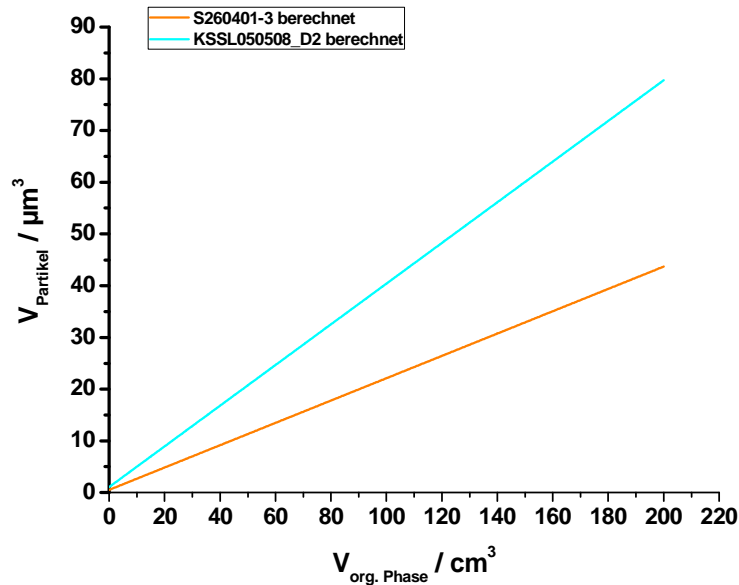


Abbildung 6-1: Berechnete Partikelvolumina für die Änderung der Menge an organischer Phase für Synthesen mit den Saatlatices „S260401-3“ und „KSSL050508_D2“.

Die beiden Kurven zeigen leicht unterschiedliche Steigungen, so dass davon ausgegangen werden kann, dass sich die Größe der aus dem Saatlatex „KSSL050508_D2“ hergestellten Polymerpartikel etwas stärker über die Menge an organischer Phase steuern lässt als es für den Latex „S260401-3“ der Fall ist. Allerdings fallen die Unterschiede relativ gering aus. Interessant wäre hier der Vergleich mit weiteren Saatlatexchargen. Dabei sollte zunächst untersucht werden, ob Saatlatices mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern allgemein ein unterschiedliches Verhalten zeigen. Weiterhin sollten zum Einen Saatlatices, welche unter gleichen Synthesebedingungen hergestellt wurden, und zum Anderen solche, die gleich große mittlere Partikeldurchmesser zeigen, direkt miteinander verglichen werden.

In wie fern die gemachten theoretischen Annahmen der Realität entsprechen, wird im Folgenden durch einen Vergleich mit den experimentellen Daten gezeigt.

Zunächst werden jedoch die durchgeführten Experimente und die erhaltenen Ergebnisse zu dieser Versuchsreihe beschrieben.

Als erster Schritt wurden Saatlatexeinstellungen mit den beiden Latices „S260401-3“ und „KSSL050508_D2“ durchgeführt um zu ermitteln, welches Verhältnis aus Saatlatexmenge und Menge an organischer Phase jeweils den 100% entspricht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6-3 zusammengefasst.

Tabelle 6-3: Erforderliche Mengen an Saatlatex und organischer Phase für einen 100%-Ansatz.

Saatlatexcharge	Ansatzgröße	Saatlatex	organische Phase
S260401-3	0,5	12,5 ml	100 ml
	1	25 ml	200 ml
	2	50 ml	400 ml
KSSL050508_D2	0,5	13 ml	100 ml
	1	26 ml	200 ml
	2	52 ml	400 ml

In Tabelle 6-4 wird nun aufgeführt, bei welchen Synthesen schließlich welche Mengen an organischer Phase verwendet wurden.

Tabelle 6-4: Syntheseparameter für die Variation der Menge an organischer Phase; modifizierte Rührereinstellungen sind kursiv dargestellt.

Polymercharge Saatlatexcharge	Syntheseparameter a	Syntheseparameter b
KSP300108_B0,5 S260401-3	100 ml org. Phase 100% 12,5 ml Saatlatex	Quellen: 200 rpm Polymerisation: 460 rpm <i>Trommsdorff-Effekt: bis 600 rpm</i>
KSP040308_D2 S260401-3	400 ml org. Phase 100% 50 ml Saatlatex	Quellen: 175 rpm Polymerisation: 500 rpm <i>Trommsdorff-Effekt: bis 1000 rpm</i>
KSP171207_B1 S260401-3	195 ml org. Phase 98% SL-Einstellung 25 ml Saatlatex	Quellen: 200 rpm Polymerisation: 460 rpm <i>Trommsdorff-Effekt: bis 600 rpm</i>
KSP101207_B1 S260401-3	165 ml org. Phase 83% SL-Einstellung 25 ml Saatlatex	Quellen: 200 rpm Polymerisation: 460 rpm <i>Trommsdorff-Effekt: bis 600 rpm</i>
KSP220108_B0,5 S260401-3	75 ml org. Phase 75% 12,5 ml Saatlatex	Quellen: 199 rpm Polymerisation: <i>274/353 rpm</i> <i>Trommsdorff-Effekt: nicht notiert</i>
KSP150108_C0,5 S260401-3	50 ml org. Phase 50% 12,5 ml Saatlatex	Quellen: 200 rpm Polymerisation: 463 rpm <i>Trommsdorff-Effekt: bis 600 rpm</i>
KSP220108_C0,5 S260401-3	50 ml org. Phase 50% 12,5 ml Saatlatex	Quellen: 205 rpm Polymerisation: <i>272/348/276 rpm</i> <i>Trommsdorff-Effekt: nicht notiert</i>
KSP150108_B0,5 S260401-3	25 ml org. Phase 25% 12,5 ml Saatlatex	Quellen: 205 rpm Polymerisation: 461 rpm <i>Trommsdorff-Effekt: -----</i>
KSP300108_C0,5 S260401-3	10 ml org. Phase 10% 12,5 ml Saatlatex	Quellen: 201 rpm Polymerisation: <i>202 rpm</i> <i>Trommsdorff-Effekt: bis 250 rpm</i>
KSP140610_B1 KSSL050508_D2	200 ml org. Phase 100% 26 ml SL	Quellen: 200 rpm Polymerisation: 460 rpm <i>Trommsdorff-Effekt: bis 800 rpm</i>
KSP050509_B1 KSSL050508_D2	195 ml org. P 100% SL-Einstellung 25 ml	Quellen: 200 rpm Polymerisation: 460 rpm <i>Trommsdorff-Effekt: bis 600 rpm</i>
KSP080210_B1 KSSL050508_D2	120 ml org. Phase 60% 26 ml SL	Quellen: 200 rpm Polymerisation: 460 rpm <i>Trommsdorff-Effekt: bis 600 rpm</i>
KSP080210_C1 KSSL050508_D2	40 ml org. Phase 20% 26 ml SL	Quellen: 200 rpm Polymerisation: 460 rpm <i>Trommsdorff-Effekt: bis 600 rpm</i>

Unter „Syntheseparameter a“ sind die Mengen an organischer Phase sowie an Saatlatex angegeben. Gleichzeitig wird aufgeführt, welchem Anteil die jeweils eingesetzte Menge an

organischer Phase bezogen auf die Standardsynthese (100%) entspricht. Unter „Syntheseparameter b“ werden die eingestellten Rührergeschwindigkeiten während der einzelnen Synthesephasen angegeben.

Für die Synthesen der Ansatzgröße „0,5“ wurden zunächst die Rührereinstellungen für Ansatzgröße „1“ übernommen. Da bei den ersten Synthesen jedoch sehr viele zerbrochene Partikel auftraten, wurden später die Rührereinstellungen ab dem Polymerisationsschritt angepasst. Dies ist in den betreffenden Zeilen durch kursive Schrift markiert.

Die erhaltenen Polymerchargen wurden aufgearbeitet und wie unter Abschnitt 11.4.5 beschrieben unter dem Rasterelektronenmikroskop auf ihren mittleren Durchmesser hin untersucht. Die auf das Partikelvolumen bezogenen Ergebnisse sind in Abbildung 6-2 im Vergleich mit den berechneten Werten aus Abbildung 6-1 dargestellt.

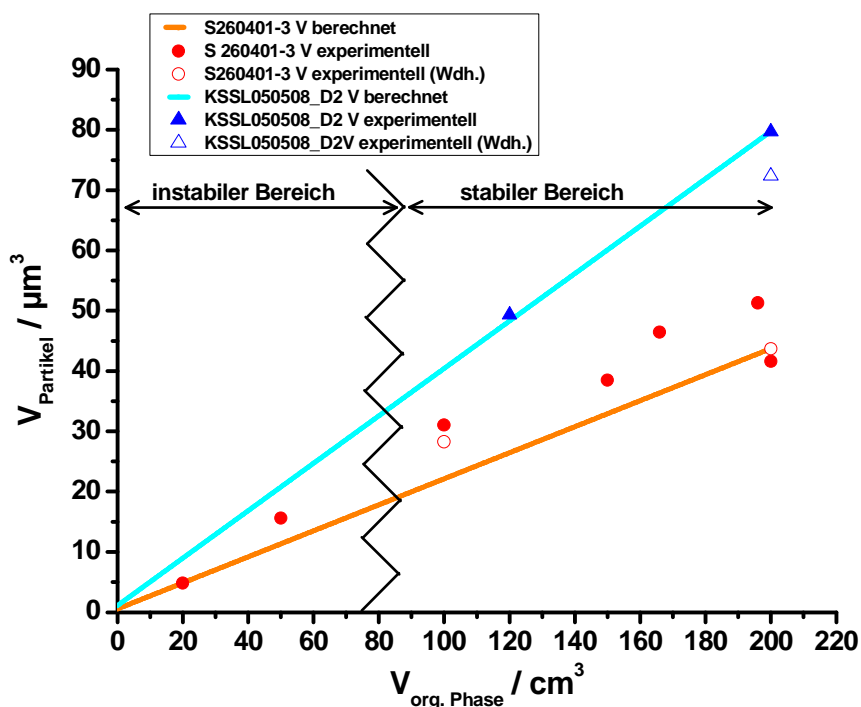


Abbildung 6-2: Vergleich der bei der Variation der Menge an organischer Phase für beide Saatlatices berechneten Partikelvolumina und der experimentell erhaltenen Werte.

Die experimentell ermittelten Werte der durchgeführten Synthesen stimmen besonders für den größeren Saatlatex „KSSL050508_D2“ sehr gut mit den berechneten überein. Da bei der Polymercharge „KSP080210_C1“, die mit nur 20% (entspricht 40 cm³) organischer Phase aus diesem Latex hergestellt worden war, nur zerbrochene Partikel erhalten worden sind, konnte keine Größenbestimmung vorgenommen werden. Daher bleibt unklar, ob sich der vermutete Trend wirklich fortsetzt.

Für den zweiten Latex zeigt sich, dass die Volumina der beiden Chargen, die mit dem vollen Anteil an organischer Phase hergestellt wurden, unter denjenigen der Chargen mit Anteilen von 80% bis 90% liegen. Da eine der mit 200 ml organischer Phase hergestellten PS/DVB-Chargen die Berechnungsgrundlage der dargestellten Geraden war, ist der Verlauf der berechneten Daten flacher als der der experimentell ermittelten Werte. Die Ursache für die Differenz der Partikelvolumina bzw. -größen ist unklar. Da die unter dem Rasterelektronenmikroskop ermittelten mittleren Partikeldurchmesser beider mit 100%

organischer Phase hergestellten Polymerchargen sehr ähnlich sind, obwohl die Ansätze in unterschiedlichen Reaktoren und in unterschiedlichen Ansatzgrößen hergestellt wurden, wird nicht von einem Fehler bei der Partikelgrößenbestimmung ausgegangen.

Für beide Saatlatexes übereinstimmend ist die Beobachtung, dass sich die Partikelvolumina bei einer Wiederholungen der Experimente geringfügig verändern können. Eine exakte Einstellung der Partikelgröße über die zugefügte Menge an organischer Phase ist somit nicht möglich, ein relativ genaues Abschätzen derselben dagegen schon. Dies entspricht aufgrund der Komplexität der Synthese auch den Erwartungen.

In Abbildung 6-3 wird die Auswirkung der eingesetzten Menge an organischer Phase auf das Partikelvolumen verdeutlicht: Je größer die Änderung der eingesetzten Menge an organischer Phase gegenüber der Menge in der Standardsynthese ist, desto größer fällt auch die Änderung der Partikelvolumina und somit der Partikeldurchmesser der untersuchten Charge zum aus der jeweiligen Standardsynthese ermittelten Referenzwert aus. Als Bezugschargen zur Ermittlung der Referenzwerte der mittleren Partikeldurchmesser und -volumina wurden die Polymerchargen KSP300108_B0,5“ (aus Saatlatex „S260401-3“) und „KSP050509_B1“ (aus Saatlatex „KSSL050508_D2“) herangezogen. Zum Vergleich wurden außerdem berechnete Daten in den Graphen eingebracht, die aus den für Abbildung 6-1 verwendeten Erwartungswerten erhalten wurden.

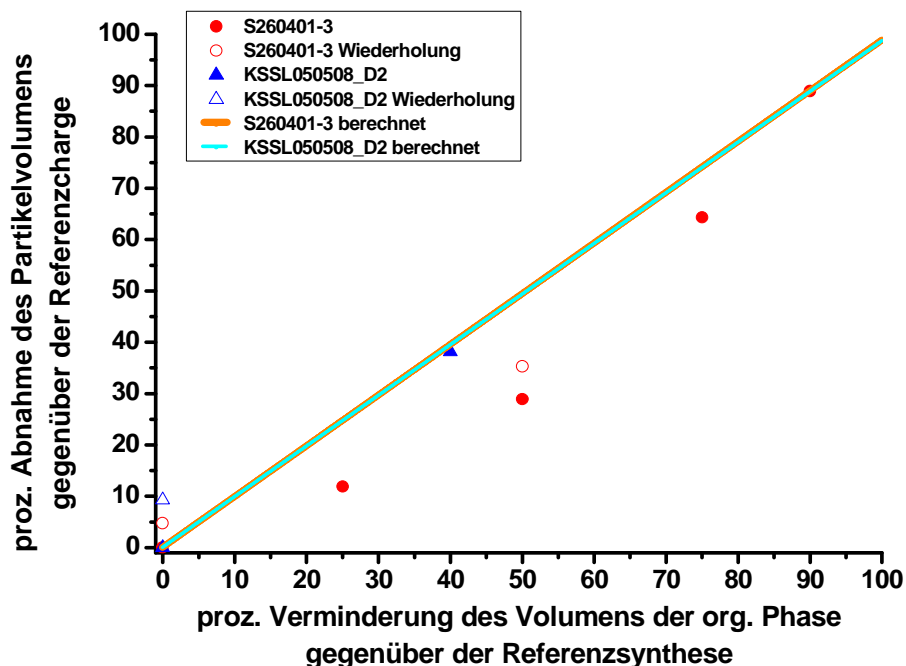


Abbildung 6-3: Auswirkung der Änderung des Volumens an organischer Phase auf das Partikelvolumen.

Offenbar ist der Einfluss der Veränderung der Menge an organischer Phase auf die Partikeldurchmesser vom gewählten Saatlatex abhängig, was sich auch in der unterschiedlichen Quellfähigkeit ausdrückt. Eine 50%ige Änderung der Phasenmenge führt für „S260401-3“ zu einer Abnahme des Partikelvolumens um ca. 30%. Bei dem selbst hergestellten Latex „KSSL050508_D2“ hingegen führt bereits eine 40%ige Verminderung der Menge an organischer Phase zu einer Volumenabnahme um ca. 40%.

Wie weiter oben beschrieben wären weitere Untersuchungen interessant, welche zeigen würden, ob unter gleichen Synthesebedingungen hergestellte Saatlatices sich auch gleich verhalten, beziehungsweise, ob beim Vergleich unterschiedlicher Saatlatices Trends erkennbar sind, die eine genauere Größenabschätzung vor Synthesebeginn ermöglichen.

Anzumerken ist, dass die in Abbildung 6-2 angegebenen Partikelvolumina aus Daten, die an verschiedenen Rasterelektronenmikroskopen ermittelt worden sind, berechnet wurden:

Die Daten für die Chargen aus dem Saatlatex „S260401-3“ stammen aus Messungen mit dem Gerät „JEM-3010 UHR“. Wie Abbildung 6-4 zeigt, ist dessen erreichbare Auflösung geringer als die des zweiten Gerätes (JSM-7500F), welches für die Datenermittlung der Polymerchargen aus dem Saatlatex „KSSL050508_D2“ verwendet wurde:

Während die Partikel der Polymercharge „KSP300108_C0,5“ am Gerät „JEM-3010 UHR“ linsenförmig erscheinen, was für das *Ugelstad*-Verfahren sehr ungewöhnlich wäre, ist am Gerät mit der besseren Auflösung zu erkennen, dass es sich um ehemals kugelförmige Partikel handelt, die zerbrochen sind. Bei 50.000facher Vergrößerung sind die Strukturen an der Bruchkante gut erkennbar.

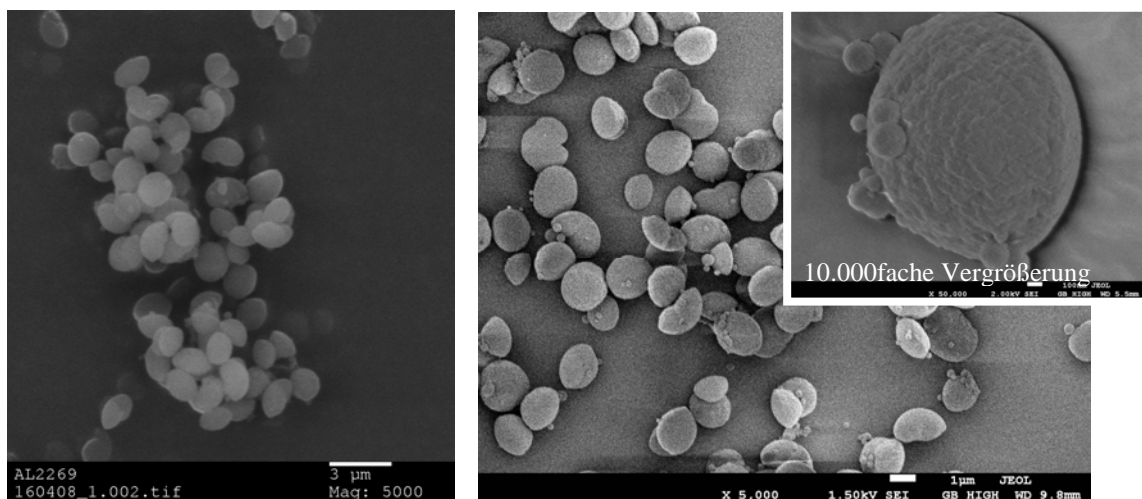


Abbildung 6-4: Vergleich der Auflösung zweier verschiedener Rasterelektronenmikroskope anhand der Polymercharge „KSP300108_C0,5“ bei 5.000facher Vergrößerung; links: JEM-3010 UHR (die Aufnahme wurden von R. Penzel gemacht); rechts: JSM-7500F.

Für einige Chargen wurde die Partikelgrößenbestimmung an beiden Geräten vorgenommen. Es traten Größenabweichungen von bis zu acht Prozent auf. Diese lagen sowohl im positiven als auch im negativen Bereich, so dass kein bestimmter Faktor zur Umrechnung festgelegt werden kann. Der in Abbildung 6-2 sichtbare Trend ändert sich jedoch nicht, wenn die am neuen Gerät ermittelten Daten verwendet werden.

Bei den durchgeführten Experimenten zeigte sich, dass die Veränderung der Menge an organischer Phase als Methode zur Verringerung der Partikeldurchmesser nur in einem bestimmten Bereich angewendet werden kann. Die Grenze befindet sich vermutlich, wie in Abbildung 6-2 eingezeichnet, bei ca. 40% (80 ml) der Menge an organischer Phase (60%ige Verminderung gegenüber der Standardsynthese). Wird während der Synthese zu wenig organische Phase zugegeben, werden die Partikel instabil, weil sich nicht genügend Quervernetzer im System befindet. Diese Feststellung stimmt mit den Beobachtungen von

R. Füßler überein, der sich eingehend mit Menge und Zusammensetzung der organischen Phase beschäftigte [4].

Sehr deutlich ist die Instabilität der schwächer quervernetzten Partikel an den Chargen „KSP300108_C0,5“ und „KSP080210_C1“ zu erkennen, bei deren Synthese nur geringe Anteile an organischer Phase eingesetzt wurden. Die Abbildungen 6-5 und 6-6 zeigen, dass in beiden Chargen nur zerbrochene Partikel auftreten. Anders als bei „KSP080210_C1“ konnten die Partikeldurchmesser von „KSP300108_C0,5“ jedoch trotzdem ermittelt werden, da sehr viele Halbkugeln auftauchten, die vermessen werden konnten.

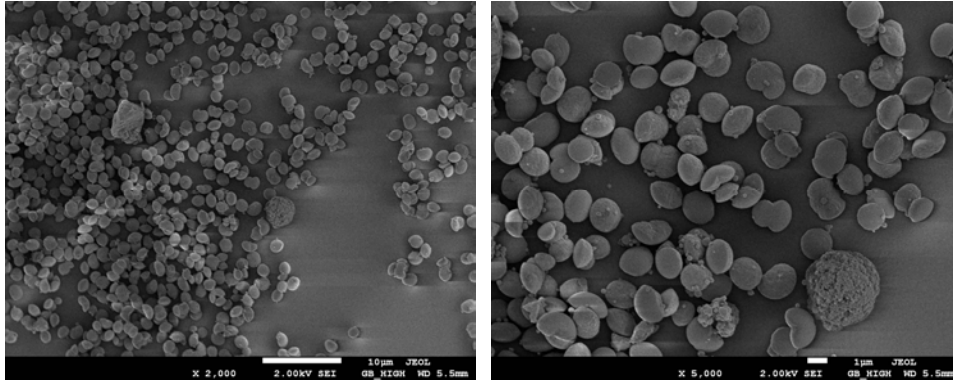


Abbildung 6-5: Zerbrochene Partikel der Charge „KSP300108_C0,5“ mit 10% organischer Phase; hergestellt aus „S260401-3“; 2.000fache und 5.000fache Vergrößerung; Gerät: JSM-7500F.

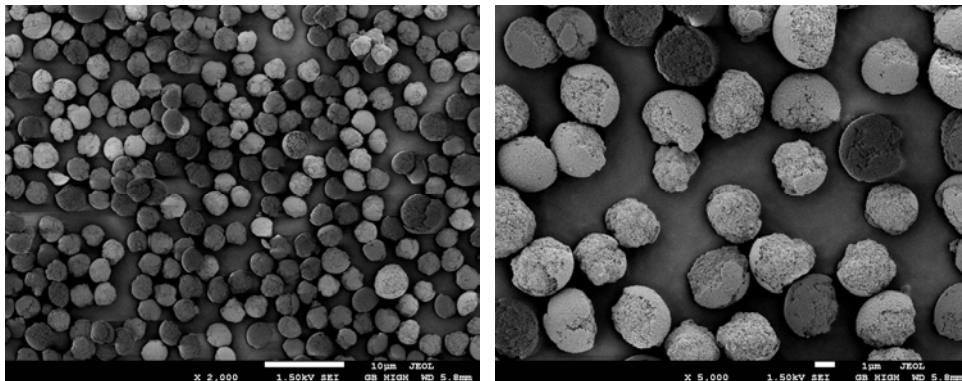


Abbildung 6-6: Zerbrochene Partikel der Charge „KSP080210_C1“ mit 20% organischer Phase; hergestellt aus „KSSL050508_D2“; 2.000fache und 5.000fache Vergrößerung; Gerät: JSM-7500F.

In Abbildung 6-7 ist zu erkennen, dass während der Synthese von „KSP080210_C1“ eine sehr starke Agglomerisation der Partikel auftrat. Die kugelförmigen Agglomerate zeigen Durchmesser von mehreren Millimetern. Durch die nachfolgende Porenextraktion und das Sieben wurden die einzelnen Partikel zwar erfolgreich voneinander getrennt, weisen jedoch die in Abb. 6-6 sichtbaren großen Schadstellen auf, da sie offenbar miteinander verwachsen waren.



Abbildung 6-7: Aufnahme der Polymercharge „KSP080210_C1“ vor der Aufarbeitung. Die Agglomerate sind im Durchmesser mehrere Millimeter groß.

Bei der Charge „KSP150108_B0,5“ zeigt sich der Mangel an Quervernetzer dahingehend, dass die Polymerpartikel aufgeplatzt sind. Es entstanden Hohlkugeln, die eine sehr glatte äußere Oberfläche aufweisen (s. Abbildung 6-8).

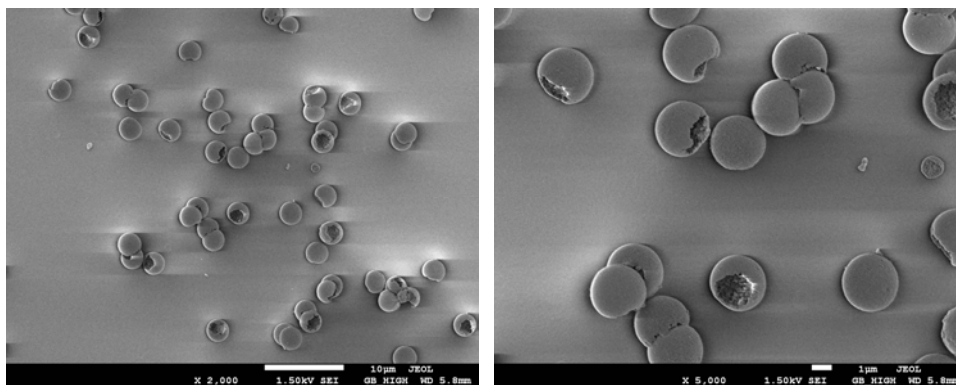


Abbildung 6-8: Aufgeplatzte Partikel der Charge „KSP150108_B0,5“ mit 25% organischer Phase; hergestellt aus „S260401-3“; 2.000fache und 5.000fache Vergrößerung; Gerät: JSM-7500F.

Auch bei den vorangegangenen Bildern fällt auf, dass die Oberfläche der Partikel sehr glatt wirkt. Dadurch unterscheidet sich die Oberflächenstruktur deutlich von den Polymeren mit höheren Anteilen an organischer Phase, die ab Abbildung 6-9 gezeigt werden. Dass die Porosität somit nicht nur von der Zusammensetzung, sondern auch von der totalen Menge an Quervernetzer und Porogen abhängig ist, wird durch die in Abschnitt 3.3 beschriebenen Ergebnisse von *J. Seidl et al.* sowie *W. Sederel* und *G. De Jong* bestätigt [115, 116]. Durch die Variation der Menge an organischer Phase wird das Verhältnis des Porogens zum als „lineares Polymer“ wirkenden Saatlatex verschoben, so dass sich die Porosität insgesamt ändert. Weitere dahingehende Untersuchungen folgen in Abschnitt 6.7.

In Tabelle 6-5 sind die Daten der Größenmessung zusammengefasst. Als Bezugschargen mit 100% organischer Phase dienen wieder die kursiv dargestellten Polymere „KSP300108_B0,5“ und „KSP050509_B1“. Bei den grau hinterlegten Zahlen handelt es sich um Werte, die aus am Gerät „JEM-3010 UHR“ durchgeführten Messungen stammen.

Da die Werte für die Charge „KSP300108_C0,5“ anhand der vorliegenden Halbkugeln ermittelt werden mussten, ist davon auszugehen, dass die Werte mehr vom wahren Wert abweichen als es bei den anderen Chargen der Fall ist. Für die Charge „KSP080210_C1“

konnte gar keine Größenermittlung vorgenommen werden, da hier nur kleinere und unregelmäßig geformte Bruchstücke vorlagen.

Neben dem mittleren Partikeldurchmesser wird auch angegeben, ob viele Partikel auftraten, die um mehr als 5% vom Median abwichen. Da bei dieser Form der Auszählung Partikel mit großer Abweichung zum mittleren Partikeldurchmesser dem Ausführenden verstärkt auffallen, werden sie zu einem größeren Prozentsatz erfasst als diejenigen, die nicht abweichen. Daher liegen die wahren Verteilungswerte näher bei 100% als in der vorletzten Spalte der Tabelle angegeben.

Tabelle 6-5: Partikeldurchmesser nach Variation der Menge an organischer Phase; die Bezugschargen sind kursiv dargestellt; Ergebnisse aus den Messdaten vom Gerät „JEM-3010 UHR“ sind grau hinterlegt.

Polymercharge	Anteil an org. Phase	d_p REM / μm	Anteil der ausgezählten Partikel im Größenbereich	Größendifferenz zur Bezugscharge
Saatlatex: S260401-3				
<i>KSP300108_B0,5</i>	100%	4,37	63%	
KSP040308_D2	100%	4,30 4,47	65% 81%	-2%
KSP171207_B1	98%	4,61	72%	+5%
KSP101207_B1	83%	4,46	54%	+2%
KSP220108_B0,5	75%	4,19	61%	-4%
KSP150108_C0,5	50%	3,90	57%	-11%
KSP220108_C0,5	50%	3,78	79%	-14%
KSP150108_B0,5	25%	3,10 2,87	82% 87%	-29%
KSP300108_C0,5	10%	2,10 1,98	50% 75%	-52%
Saatlatex: KSSL050508_D2				
<i>KSP050509_B1</i>	100% (SL-Einstellung)	5,34	65%	
KSP140610_B1	100%	5,17	73%	-3%
KSP080210_B1	60%	4,55	87%	-15%
KSP080210_C1	20%	n.b.*		

Im Folgenden werden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der verschiedenen PS/DVB-Chargen gezeigt. Anhand dieser Aufnahmen kann eine erste Einschätzung der Chargenqualität vorgenommen werden, wie es bereits für „KSP300108_C0,5“, „KSP150108_B0,5“ und „KSP080210_C1“ geschehen ist.

Zunächst werden alle Polymere, die mit dem Saatlatex „S260401-3“ hergestellt wurden, in der Reihenfolge ihrer Synthese aufgeführt.

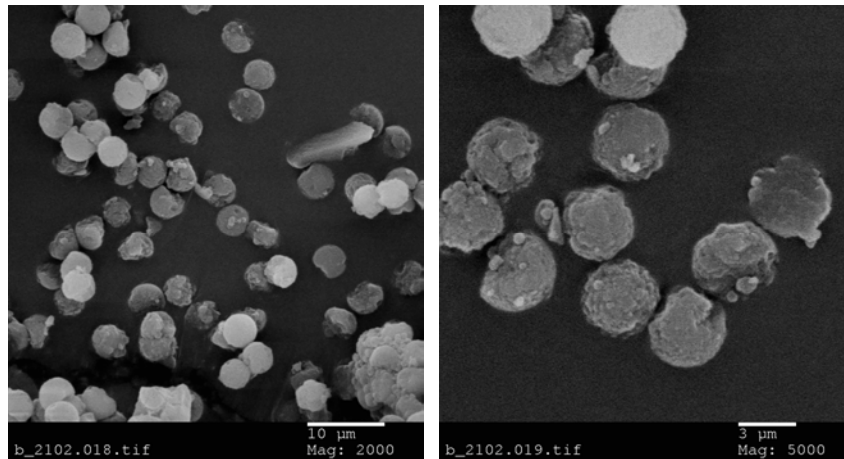


Abbildung 6-9: Aufnahme der Charge „KSP101207_B1“ mit 83% organischer Phase; hergestellt aus „S260401-3“; 2.000fache und 5.000fache Vergrößerung; Gerät: JEM-3010 UHR; die Aufnahmen wurden von R. Penzel gemacht.

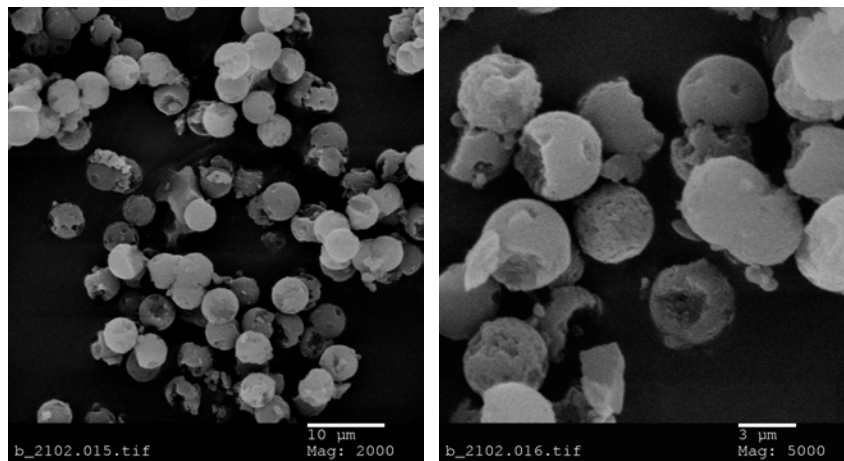


Abbildung 6-10: Aufnahme der Charge „KSP171207_B1“ mit 98% organischer Phase; hergestellt aus „S260401-3“; 2.000fache und 5.000fache Vergrößerung; Gerät: JEM-3010 UHR; die Aufnahmen wurden von R. Penzel gemacht.

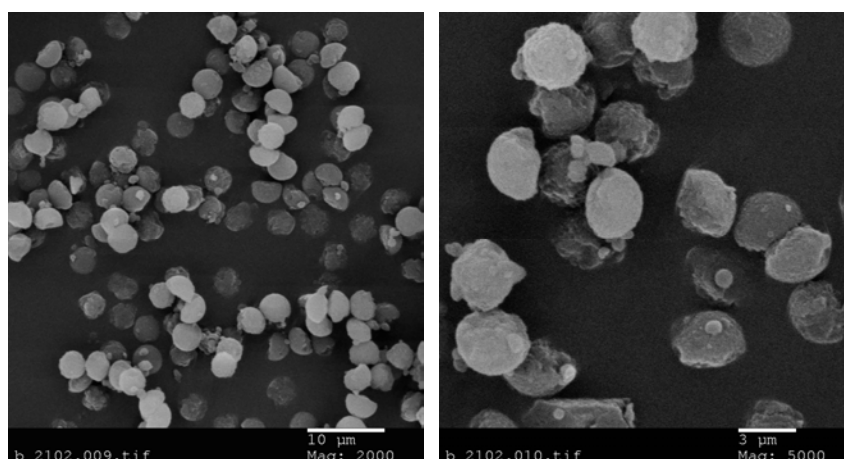


Abbildung 6-11: Aufnahme der Charge „KSP150108_C0,5“ mit 50% organischer Phase; hergestellt aus „S260401-3“; 2.000fache und 5.000fache Vergrößerung; Gerät: JEM-3010 UHR; die Aufnahmen wurden von R. Penzel gemacht.

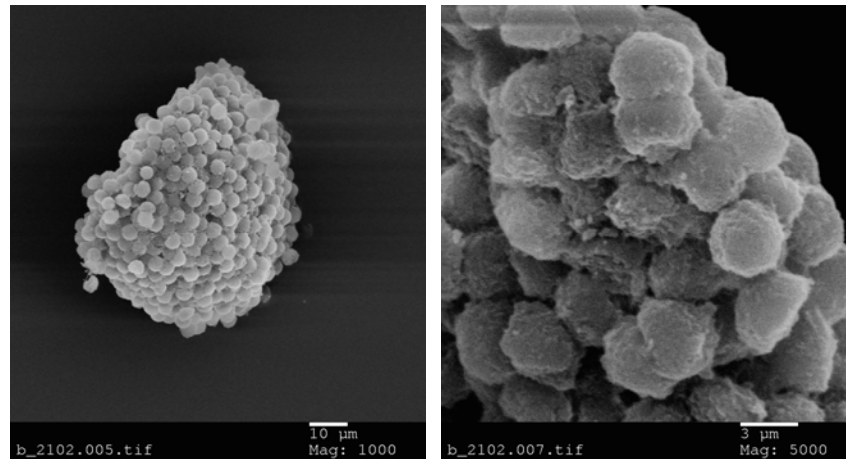


Abbildung 6-12: Aufnahme der Charge „KSP220108_B0,5“ mit 75% organischer Phase; hergestellt aus „S260401-3“; 1.000fache und 5.000fache Vergrößerung; Gerät: JEM-3010 UHR; die Aufnahmen wurden von *R. Penzel* gemacht.

Die starke Verklumpung der Charge „KSP220108_B0,5“ resultiert wahrscheinlich aus den abweichenden Rührereinstellungen. Da bei den vorangegangenen Synthesen der Ansatzgröße „0,5“ sehr viele zerbrochene Teilchen aufgetreten waren, wurde angenommen, dass durch die hohen Drehzahlen während der Polymerisation starke Scherkräfte auf die Partikel einwirken. Daher wurde bei der hier betrachteten Charge zunächst mit einer niedrigen Drehzahl begonnen. Erst nach einiger Zeit, als vermutet wurde, dass die einsetzende Quervernetzung die Teilchen stabilisiert hatte, wurde die Drehzahl schrittweise erhöht (vgl. Tabelle 6-4). Diese Taktik hatte jedoch nicht den gewünschten Erfolg, da die verminderte Rührerdrehzahl dazu führte, dass die einzelnen Partikel zusammengewachsen sind.

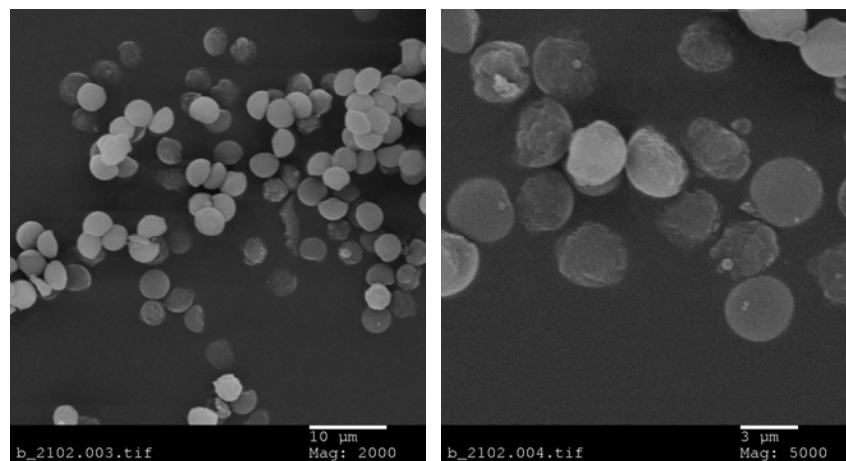


Abbildung 6-13: Aufnahme der Charge „KSP220108_C0,5“ mit 50% organischer Phase; hergestellt aus „S260401-3“; 2.000fache und 5.000fache Vergrößerung; Gerät: JEM-3010 UHR; die Aufnahmen wurden von *R. Penzel* gemacht.

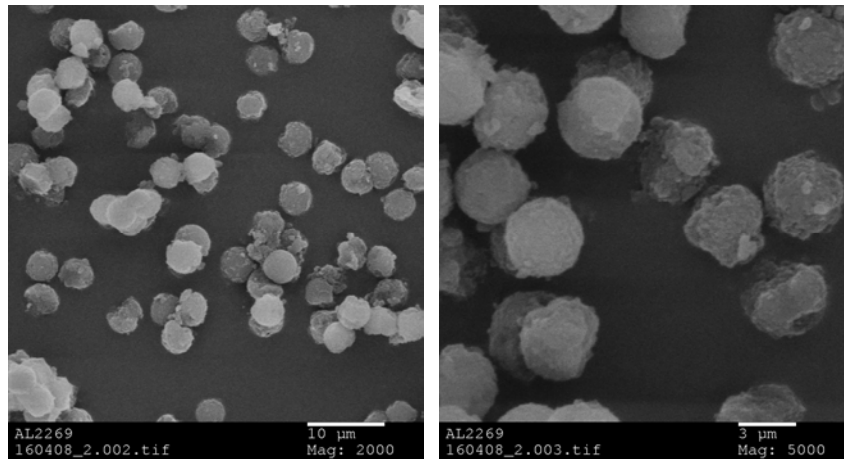


Abbildung 6-14: Aufnahme der Charge „KSP30108_B0,5“ mit 100% organischer Phase; hergestellt aus „S260401-3“; 2.000fache und 5.000fache Vergrößerung; Gerät: JEM-3010 UHR; die Aufnahmen wurden von *R. Penzel* gemacht.

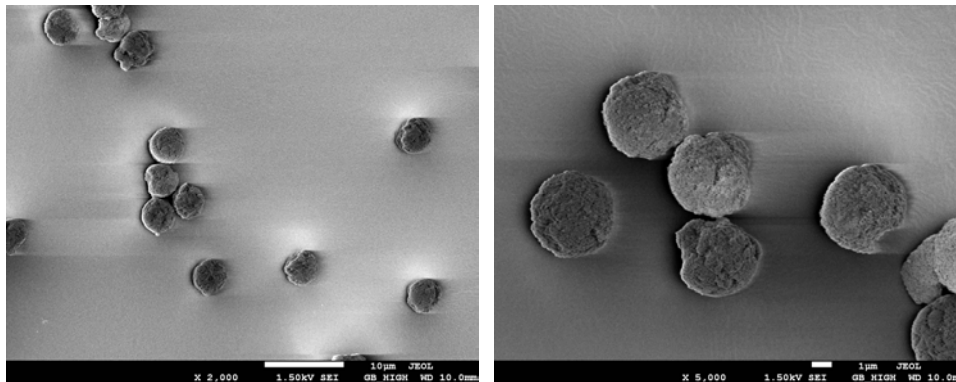


Abbildung 6-15: Aufnahme der Charge „KSP040308_D2“ mit 100% organischer Phase; hergestellt aus „S260401-3“; 2.000fache und 5.000fache Vergrößerung; Gerät: JSM-7500F.

Durch die Bilder wird deutlich, dass alle mit dem Latex „S260401-3“ hergestellten Chargen sehr viele zerbrochene Partikel aufweisen. Dieser Partikelbruch führt dazu, dass die gepackten Säulen hohe Staudrücke und außerdem ein schlechtes Packungsbett zeigen (s. Abschnitt 8). In Abschnitt 5.2.5 wurde bereits darauf verwiesen, dass der Latex nicht mehr zur Synthese von PS/DVB-Partikeln geeignet ist, da er bei der Untersuchung mittels Größenausschlusschromatographie ein abweichendes Bild zu allen anderen untersuchten Latices zeigte. Aufgrund dieser Tatsache wurde mit „E04B2“, hergestellt aus „KSP040308_D2“, nur eine einzige Charge dieser Reihe funktionalisiert und ionenchromatographisch untersucht (siehe Abschnitt 8).

Der Latex „KSSL050508_D2“ zeigte sich bei der Größenausschlusschromatographie sowie bei der Trockenmassenbestimmung unauffällig, jedoch traten bei Synthesen, die ein knappes Jahr nach der Saatlatexeinstellung getätigt wurden, vermehrt Sekundärpartikel auf, wie der Vergleich der Abbildungen 6-16 bis 6-19 zeigt.

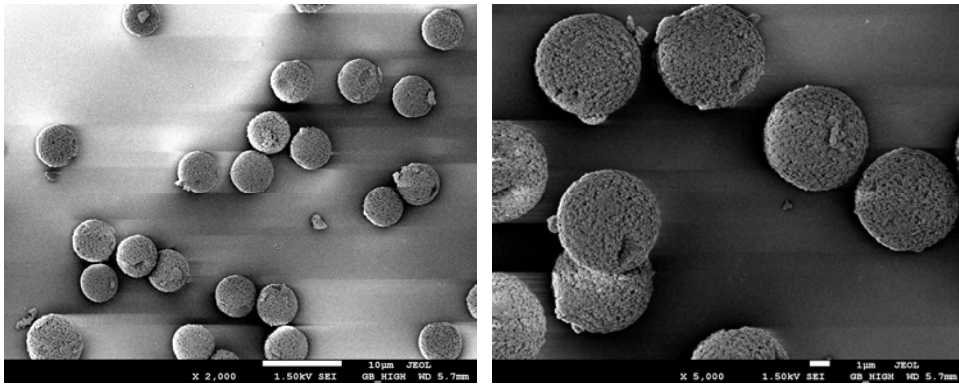


Abbildung 6-16: Aufnahme der Charge „KSP050509_B1“ mit 100% organischer Phase; hergestellt aus „KSSL050508_D2“; 2.000fache und 5.000fache Vergrößerung; Gerät: JSM-7500F; hergestellt am 05.05.2009; keine Sekundärpartikel erkennbar.

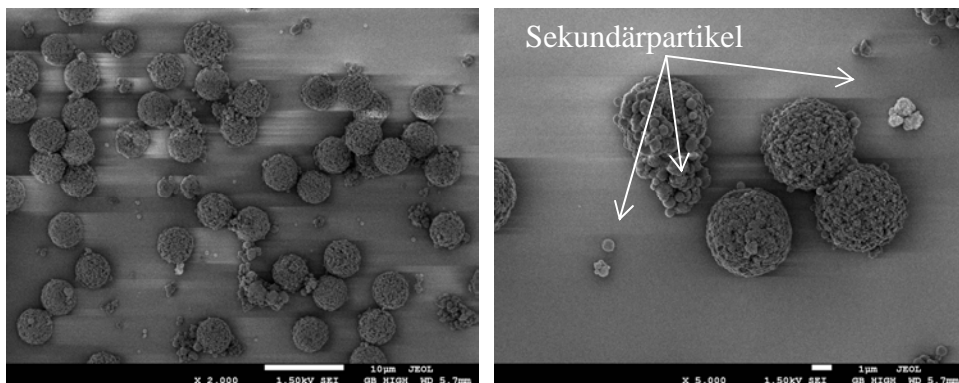


Abbildung 6-17: Aufnahme der Charge „KSP080210_B1“ mit 60% organischer Phase; hergestellt aus „KSSL050508_D2“; 2.000fache und 5.000fache Vergrößerung; Gerät: JSM-7500F; hergestellt am 08.02.2010; Sekundärpartikel erkennbar.

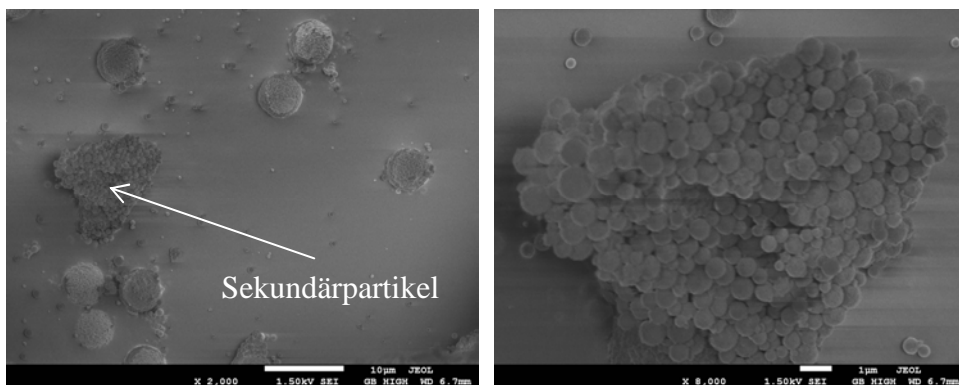


Abbildung 6-18: links: Aufnahme der Charge „KSP100510_B1“ mit 99% organischer Phase; hergestellt aus „KSSL050508_D2“; 2.000fache Vergrößerung; Gerät: JSM-7500F; hergestellt am 10.05.2010; Sekundärpartikel erkennbar; rechts: Ansicht der Sekundärpartikel bei 8.000facher Vergrößerung.

Die Quellfähigkeit scheint sich dabei nicht stark verändert zu haben, da die mittleren Partikeldurchmesser der Chargen „KSP100510_B1“ und „KSP140610_B1“ (siehe Abb. 6-18 und 6-19), welche zwölf bzw. dreizehn Monate nach „KSP050509_B1“ hergestellt wurden, mit 5,50 µm und 5,17 µm nur Abweichungen von ca. 3% zu dem bei der Saatlatexeinstellung ermittelten Wert (5,34 µm) aufweisen.

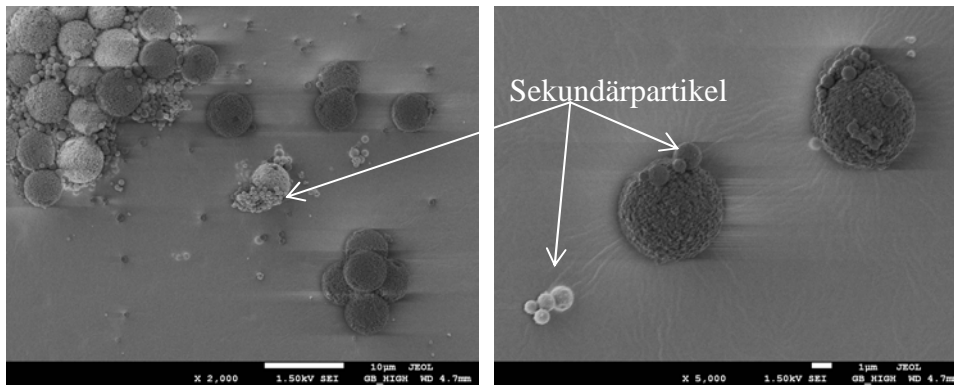


Abbildung 6-19: Aufnahme der Charge „KSP140610_B1“ mit 100% organischer Phase; hergestellt aus „KSSL050508_D2“; 2.000fache und 5.000fache Vergrößerung; Gerät: JSM-7500F; hergestellt am 14.06.2010; Sekundärpartikel erkennbar.

Die Beschreibung der Aufarbeitung und der weiteren Charakterisierung findet ab Abschnitt 6.5 für alle mittels der drei in Abschnitt 4.2.4 beschriebenen Synthesestrategien hergestellten PS/DVB-Chargen parallel statt.

6.3. Größenvariation durch die eingesetzte Menge an Saatlatex im *Ugelstad*-Verfahren

Als zweiter Parameter wurde die zugegebene Menge an Saatlatex variiert. Aufgrund der Untersuchungen von *W. Kressig* wurde ein deutlicher Einfluss der Saatlatexmenge auf die resultierenden Partikeldurchmesser erwartet [132]. Sie konnte zeigen, dass eine Erhöhung der Saatlatexmenge bei sonst gleich bleibender Syntheseführung zur Verminderung der Partikeldurchmesser führt. Da bei Zugabe einer höheren Saatlatexmenge jedem Saateilchen nur noch eine kleinere Menge an organischer Phase zum Quellen zur Verfügung steht, entspricht der beobachtete Trend den Erwartungen.

Die folgenden Abschnitte geben die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente und die erhaltenen Ergebnisse zu dieser Versuchsreihe wieder.

Es fanden Untersuchungen mit sieben verschiedenen Saatlatices statt. Diese Latices besaßen unterschiedliche Partikeldurchmesser, so dass sich die Ergebnisse mit denen in Abschnitt 6.4 ergänzen.

Zunächst wurde ein Experiment mit dem im Arbeitskreis vorhandenen Latex „S260401-3“ durchgeführt. Dabei wurde die Saatlatexmenge von 100% auf 400%, also um 300%, erhöht, um den Einfluss der Saatlatexmenge auf den Partikeldurchmesser abschätzen zu können. Später wurden neben einem externen Latex („S050127.Cpc“) auch fünf der im Rahmen dieser Arbeit neu hergestellten Saatlatices zur Synthese verwendet („KSSL050508_D2“, „KSSL010708_D2“, „KSSL020708_A2“, „KSSL040209_A2“, „KSSL160409_A2“) (siehe Abschnitt 5).

Zunächst fanden für alle neu eingesetzten Latices Saatlatexeinstellungen statt, um zu bestimmen, welche Saatlatexmenge den 100 Prozent entspricht. Die einzelnen Ergebnisse sind in Tabelle 6-6 angegeben.

Tabelle 6-6: Erforderliche Mengen an Saatlatex und organischer Phase für einen 100%-Ansatz.

Saatlatexcharge	Ansatzgröße	Saatlatex	organische Phase
S260401-3	1	25 ml	200 ml
	2	50 ml	400 ml
S050127.Cpc	1	36,5 ml	200 ml
	2	73 ml	400 ml
KSSL050508_D2	1	26 ml	200 ml
	2	52 ml	400 ml
KSSL010708_D2	1	14,5 ml	200 ml
	2	29 ml	400 ml
KSSL020708_A2	1	14,5 ml	200 ml
	2	29 ml	400 ml
KSSL040209_A2	1	8 ml	200 ml
	2	16 ml	400 ml
KSSL160409_A2	1	13 ml	200 ml
	2	26 ml	400 ml

Aus zeitlichen Gründen wurden in der Regel die Produkte dieser Saatlatexeinstellungen als Bezugschargen für die Synthesen mit geringerer Saatlatexmenge genutzt. Idealerweise hätte nach der Einstellung des jeweiligen Saatlatex eine neue 100%-Synthese durchgeführt werden müssen, da in der Einstellungssynthese zwar das Verhältnis von Saatlatex zu organischer Phase nahezu mit dem einer Standardsynthese übereinstimmt, jedoch das Gesamtvolumen, das Verhältnis von Saatlatex zur Vorquellmulsion und das zur Emulgatormenge sowie die Quellzeit abweichen können. Außerdem kann eine Saatlatexeinstellung, wie in Abschnitt 5.2.3 beschrieben, nicht millilitergenau erfolgen, so dass sich bei der Berechnung der für eine normal ablaufende Synthese benötigten Menge an Saatlatex Abweichungen zur Saatlatexeinstellung ergeben können. Beispielsweise ergibt es sich dadurch, dass bei der Saatlatexeinstellung „KSP100210_C1“ nur 98% statt 100% Saatlatex im System waren.

Wie schon bei der Versuchsreihe mit veränderter Menge an organischer Phase wurde versucht, alle übrigen Syntheseparameter unverändert zu lassen. In Tabelle 6-7 wird eine Übersicht über die getätigten Synthesen und die Syntheseparameter gegeben. Zum späteren Vergleich sind auch die Daten der 100%-Ansätze aufgeführt, die jeweils als Bezugschargen (grau hinterlegt) dienen.

Auf Anraten von *S. v. d. Kruijs* wurde bei den Synthesen ab 2009 beim Auftreten des *Trommsdorff*-Effektes die Zugabe der Wassermenge für Ansatzgröße „1“ von 200 ml auf 100 ml reduziert (siehe Abschnitt 11) [141]. Außerdem wurden die Rührereinstellungen bei der Verwendung von Latices mit kleineren Teilchendurchmessern modifiziert. Eine weitere Empfehlung von *S. v. d. Kruijs* war, zu Beginn der Synthese langsamer zu rühren, damit die Vorquellmulsion besser aufgenommen werden kann [141]. Bei der Polymerisation hingegen sollte die Rührerdrehzahl erhöht werden, um einem Agglomerieren der kleineren Partikel entgegenzuwirken. Die letztlich gewählten Einstellungen sind in Tabelle 6-7 kursiv markiert.

Außerdem wurden im zweiten Homogenisierungsschritt der Vorquelllemulsion die Rührerdrehzahlen von Stufe 5 auf Stufe 6 erhöht und die Rührzeiten angepasst, um eine noch feinere Verteilung der Emulsion zu gewährleisten (s. Tabelle 11-9).

Die erhaltenen Polymerchargen wurden aufgearbeitet und wie in Abschnitt 11 beschrieben unter dem Rasterelektronenmikroskop auf ihren mittleren Durchmesser hin untersucht.

Tabelle 6-7: Syntheseparameter für die Variation der Menge an Saatlatex; die Bezugschargen sind grau hinterlegt; modifizierte Rührereinstellungen sind kursiv dargestellt.

Polymercharge Saatlatexcharge	Syntheseparameter a	Syntheseparameter b
KSP300108_B0,5 S260401-3	100 ml org. Phase 12,5 ml Saatlatex 100%	Zugabe VQE: 154 rpm Zugabe Transportmittel: 303 rpm Vorquellen: 152 rpm Zugabe Hilfsstoffe: 201 rpm Zugabe org. Phase: 252 rpm Quellen: 200 rpm Polymerisation: 460 rpm <i>Trommsdorff-Effekt: bis 600 rpm</i>
KSP040308_A2 S260401-3	400 ml org. Phase 200 ml Saatlatex 400%	Zugabe VQE: <i>100 rpm</i> Zugabe Transportmittel: <i>175 rpm</i> Vorquellen: <i>100 rpm</i> Zugabe Hilfsstoffe: <i>175 rpm</i> Zugabe org. Phase: <i>200 rpm</i> Quellen: <i>175 rpm</i> Polymerisation: <i>500 rpm</i> <i>Trommsdorff-Effekt: bis 1000 rpm</i>
KSP050509_C1 S260401-3	200 ml org. Phase 36,5 ml Saatlatex 146%	Zugabe VQE: 150 rpm Zugabe Transportmittel: 300 rpm Vorquellen: 150 rpm Zugabe Hilfsstoffe: 200 rpm Zugabe org. Phase: 250 rpm Quellen: 200 rpm Polymerisation: 460 rpm <i>Trommsdorff-Effekt: bis 600 rpm</i>
KSP050509_B1 KSSL050508_D2	195 ml org. P SL-Einstellung 25 ml Saatlatex 99%	Zugabe VQE: 150 rpm Zugabe Transportmittel: 300 rpm Vorquellen: 150 rpm Zugabe Hilfsstoffe: 200 rpm Zugabe org. Phase: 250 rpm Quellen: 200 rpm Polymerisation: 460 rpm <i>Trommsdorff-Effekt: bis 600 rpm</i>
KSP140610_B1 KSSL050508_D2	200 ml org. Phase 26 ml SL Saatlatex 100%	Zugabe VQE: 150 rpm Zugabe Transportmittel: 296 rpm Vorquellen: 153 rpm Zugabe Hilfsstoffe: 202 rpm Zugabe org. Phase: 250 rpm Quellen: 200 rpm Polymerisation: 460 rpm <i>Trommsdorff-Effekt: bis 800 rpm</i>
KSP100510_C1* *weniger als 10 ml VQE statt 20 ml KSSL050508_D2	200 ml org. Phase 50 ml SL Saatlatex 192%	Zugabe VQE: <i>100 rpm</i> Zugabe Transportmittel: <i>200 rpm</i> Vorquellen: <i>100 rpm</i> Zugabe Hilfsstoffe: <i>150 rpm</i> Zugabe org. Phase: <i>165 rpm</i> Quellen: <i>135 rpm</i> Polymerisation: <i>600 rpm</i> <i>Trommsdorff-Effekt: bis 1000 rpm</i>

Tabelle 6-7 (Fortsetzung): Syntheseparameter für die Variation der Menge an Saatlatex; die Bezugschargen sind grau hinterlegt; modifizierte Rührereinstellungen sind kursiv dargestellt.

Polymercharge Saatlatexcharge	Syntheseparameter a	Syntheseparameter b
KSP280409_C1 KSSL020708_A2	275 ml org. P SL-Einstellung 20 ml Saatlatex 100%	Zugabe VQE: <i>125 rpm</i> Zugabe Transportmittel: <i>200 rpm</i> Vorquellen: <i>125 rpm</i> Zugabe Hilfsstoffe: <i>165 rpm</i> Zugabe org. Phase: <i>210 rpm</i> Quellen: <i>165 rpm</i> Polymerisation: <i>500 rpm</i> <i>Trommsdorff-Effekt:</i> bis 900 rpm
KSP030609_C1 KSSL020708_A2	200 ml org. P 22,5 ml Saatlatex 155%	Zugabe VQE: <i>125 rpm</i> Zugabe Transportmittel: <i>250 rpm</i> Vorquellen: <i>125 rpm</i> Zugabe Hilfsstoffe: <i>165 rpm</i> Zugabe org. Phase: <i>210 rpm</i> Quellen: <i>165 rpm</i> Polymerisation: <i>500 rpm</i> <i>Trommsdorff-Effekt:</i> bis 800 rpm
KSP100210_B1 KSSL040209_A2	250 ml org. Phase SL-Einstellung 10 ml Saatlatex 100%	Zugabe VQE: <i>100 rpm</i> Zugabe Transportmittel: <i>200 rpm</i> Vorquellen: <i>100 rpm</i> Zugabe Hilfsstoffe: <i>135 rpm</i> Zugabe org. Phase: <i>165 rpm</i> Quellen: <i>135 rpm</i> Polymerisation: <i>600 rpm</i> <i>Trommsdorff-Effekt:</i> bis 1000 rpm
KSP150210_B1 KSSL040209_A2	200 ml org. Phase 15 ml Saatlatex 188%	Zugabe VQE: <i>100 rpm</i> Zugabe Transportmittel: <i>200 rpm</i> Vorquellen: <i>100 rpm</i> Zugabe Hilfsstoffe: <i>135 rpm</i> Zugabe org. Phase: <i>165 rpm</i> Quellen: <i>135 rpm</i> Polymerisation: <i>600 rpm</i> <i>Trommsdorff-Effekt:</i> bis 1000 rpm
KSP220409_B1 S050127.Cpc	200 ml org. Phase 70 ml DVB 55%, 130 ml Toluol 36,5 ml Saatlatex 100%	Zugabe VQE: <i>125 rpm</i> Zugabe Transportmittel: <i>250 rpm</i> Vorquellen: <i>125 rpm</i> Zugabe Hilfsstoffe: <i>175 rpm</i> Zugabe org. Phase: <i>225 rpm</i> Quellen: <i>175 rpm</i> Polymerisation: <i>500 rpm</i> <i>Trommsdorff-Effekt:</i> bis 800 rpm
KSP220409_C1 S050127.Cpc	200 ml org. Phase 53 ml Saatlatex 145%	Zugabe VQE: <i>125 rpm</i> Zugabe Transportmittel: <i>250 rpm</i> Vorquellen: <i>125 rpm</i> Zugabe Hilfsstoffe: <i>175 rpm</i> Zugabe org. Phase: <i>225 rpm</i> Quellen: <i>175 rpm</i> Polymerisation: <i>500 rpm</i> <i>Trommsdorff-Effekt:</i> bis 700 rpm

Tabelle 6-7 (Fortsetzung): Syntheseparameter für die Variation der Menge an Saatlatex; die Bezugschargen sind grau hinterlegt; modifizierte Rührereinstellungen sind kursiv dargestellt.

Polymercharge Saatlatexcharge	Syntheseparameter a	Syntheseparameter b
KSP280409_B1 KSSL010708_D2	275 ml org. P SL-Einstellung 20 ml Saatlatex 100%	Zugabe VQE: <i>100 rpm</i> Zugabe Transportmittel: <i>200 rpm</i> Vorquellen: <i>100 rpm</i> Zugabe Hilfsstoffe: <i>135 rpm</i> Zugabe org. Phase: <i>165 rpm</i> Quellen: <i>135 rpm</i> Polymerisation: <i>600 rpm</i> <i>Trommsdorff-Effekt: bis 900 rpm</i>
KSP030609_B1 KSSL010708_D2	200ml org. P 22,5 ml Saatlatex 155%	Zugabe VQE: <i>100 rpm</i> Zugabe Transportmittel: <i>200 rpm</i> Vorquellen: <i>100 rpm</i> Zugabe Hilfsstoffe: <i>135 rpm</i> Zugabe org. Phase: <i>165 rpm</i> Quellen: <i>135 rpm</i> Polymerisation: <i>600 rpm</i> <i>Trommsdorff-Effekt: bis 900 rpm</i>
KSP100210_C1 KSSL160209_A2	235 ml org. Phase SL-Einstellung 15 ml SL 98%	Zugabe VQE: <i>100 rpm</i> Zugabe Transportmittel: <i>200 rpm</i> Vorquellen: <i>100 rpm</i> Zugabe Hilfsstoffe: <i>135 rpm</i> Zugabe org. Phase: <i>165 rpm</i> Quellen: <i>135 rpm</i> Polymerisation: <i>600 rpm</i> <i>Trommsdorff-Effekt: bis 1000 rpm</i>
KSP150210_C1 KSSL160209_A2	200 ml org. Phase 25 ml Saatlatex 192%	Zugabe VQE: <i>100 rpm</i> Zugabe Transportmittel: <i>200 rpm</i> Vorquellen: <i>100 rpm</i> Zugabe Hilfsstoffe: <i>135 rpm</i> Zugabe org. Phase: <i>165 rpm</i> Quellen: <i>135 rpm</i> Polymerisation: <i>600 rpm</i> <i>Trommsdorff-Effekt: bis 1000 rpm</i>

Bei der Synthese der Charge „KSP100510_C1“ war das Vorratsgefäß am Spalthomogenisator nicht dicht, so dass ein Teil der Vorquellemulsion in den Wasserkreislauf des Thermostaten gelangte. Daher war nicht mehr genug Vorquellemulsion für die Synthese vorhanden. Sie wurde jedoch trotzdem unter Verwendung einer geringeren Menge an Vorquellemulsion fortgesetzt. Interessanterweise zeigt die erhaltene Polymercharge einerseits kein Auftreten von Sekundärpartikeln und andererseits eine bessere Partikelbeschaffenheit als die parallel und mit der richtigen Menge an Vorquellemulsion hergestellte Charge „KSP10510_B1“. Zum Vergleich werden in Abbildung 6-20 Aufnahmen beider Chargen gezeigt.

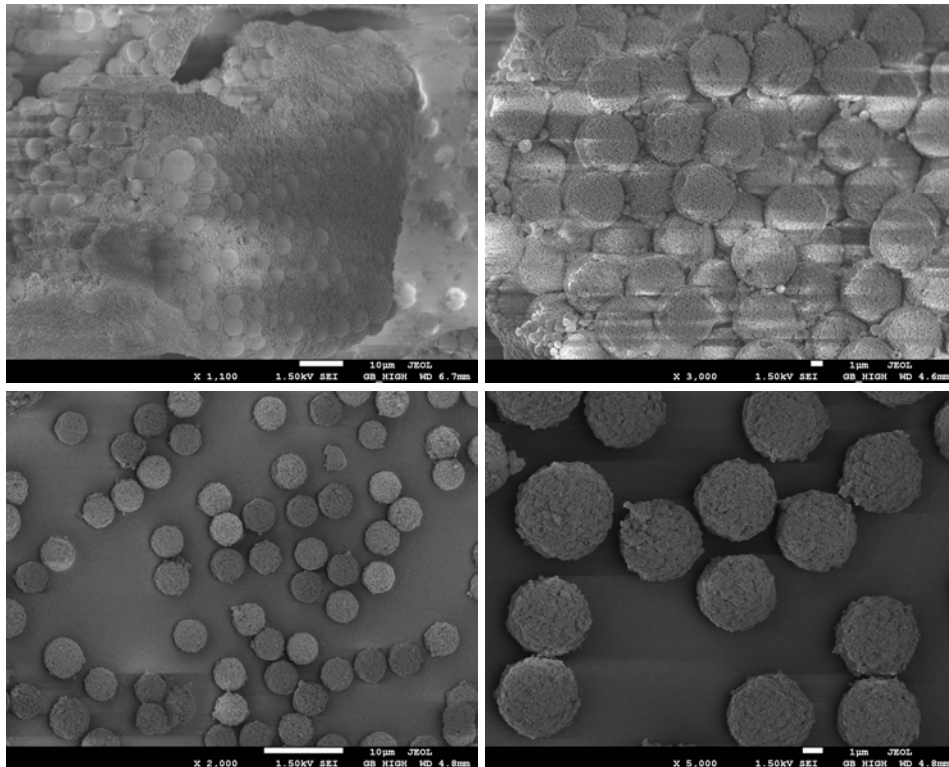


Abbildung 6-20: Vergleich der Synthesen „KSP100510_B1“ (oben, in 1.100facher Vergrößerung) mit vielen Sekundärpartikeln und „KSP100510_C1“ (unten, in 2.000facher und 5.000facher Vergrößerung) ohne Sekundärpartikel; Gerät: JSM-7500F.

In Tabelle 6-8 sind die Daten der Größenmessung zusammengefasst. Bei den grau hinterlegten Zahlen handelt es sich wieder um Werte, die aus Messungen am Rasterelektronenmikroskop „JEM-3010 UHR“ stammen. Neben dem mittleren Durchmesser und der Dispersität wird in der Spalte ganz rechts auch die Größenabnahme gegenüber der jeweiligen, kursiv dargestellten, Bezugscharge aufgeführt.

Wie erwartet, zeigt sich eine deutliche Einflussnahme der Saatlatexmenge auf den Partikeldurchmesser. Allerdings verhalten sich die eingesetzten Saatlatices unterschiedlich: So führt beispielsweise die Erhöhung der Menge des Latex „KSSL010708_D2“ um 55% bezogen auf die Bezugscharge „KSP280409_B1“ nur zu einer Abnahme des mittleren Partikeldurchmessers um 9% (Polymercharge „KSP030609_B1“), während dieselbe Erhöhung bei der Saatlatexcharge „KSSL020708_A2“ immerhin zu einer 14%igen Abnahme der Partikelgröße der Charge „KSP030609_C1“ gegenüber „KSP280409_C1“ führt. Ähnlich verhält es sich für die Latices „KSSL040209_A2“ und „KSSL160209_A2“ gegenüber „KSSL020708_A2“ und „KSSL050508_D2“. Bei den Saatlatices „S260401-3“ und „S050107.Cpc“ dagegen führt eine gleiche Erhöhung (45% bzw. 46%) der bei der Synthese eingesetzten Menge auch zur gleichen Verminderung der mittleren Partikeldurchmesser (um 10%).

Tabelle 6-8: Partikeldurchmesser nach Variation der Menge an Saatlatex; die Bezugschargen sind kursiv dargestellt; Ergebnisse aus den Messdaten vom Gerät „JEM-3010 UHR“ sind grau hinterlegt.

Polymercharge/ Saatlatex	Anteil an Saatlatex	d_p REM / µm	Anteil der ausgezählten Partikel im Größenbereich	Größendifferenz zur Bezugscharge
<i>KSP300108_B0,5</i> S260401-3	100%	4,37	63%	
KSP040308_D2 S260401-3	100%	4,30 4,47	65% 81%	-2% 0%
KSP040308_A2 S260401-3	400%	2,97 2,92	64% 88%	-32% -35%
KSP050509_C1 S260401-3	146%	3,94	64%	-10% -12%
<i>KSP220409_B1</i> S050127.Cpc	100%	3,60	79%	
KSP220409_C1 S050127.Cpc	145%	3,24	62%	-10%
<i>KSP280409_B1</i> KSSL010708_D2	100% Saatlatexeinstellung	2,28	91%	
KSP030609_B1 KSSL010708_D2	155%	2,08	78%	-9%
<i>KSP280409_C1</i> KSSL020708_A2	100% Saatlatexeinstellung	2,97	86%	
KSP030609_C1 KSSL020708_A2	155%	2,56	66%	-14%
<i>KSP100210_B1</i> KSSL040209_A2	100% Saatlatexeinstellung	2,69	97%	
KSP150210_B1 KSSL040209_A2	188%	2,30	91%	-14%
<i>KSP100210_C1</i> KSSL160209_A2	98% Saatlatexeinstellung	2,10	69%	
KSP150210_C1 KSSL160209_A2	192%	1,71	82%	-19%
<i>KSP050509_B1</i> KSSL050508_D2	99% Saatlatexeinstellung	5,34	65%	
KSP100510_B1 KSSL050508_D2	96%	5,50	85%	+3%
KSP140610_B1 KSSL050508_D2	100%	5,17	73%	-3%
KSP100510_C1* KSSL050508_D2	192%	4,20	84%	-21%

* weniger als 10 ml VQE statt 20 ml

Die Ergebnisse werden in Abbildung 6-21 veranschaulicht. Darin sind die prozentualen (proz.) Veränderungen der Partikelvolumina gegenüber der jeweiligen Referenzcharge in Abhängigkeit der von der Referenzsynthese ausgehenden Änderung der Saatlatexmenge dargestellt.

Obwohl sieben verschiedene Saatlatices verwendet worden sind und sich, wie oben beschrieben, der Einfluss dieser Synthesee dukte unterscheidet, kann im Bereich einer Erhöhung der Saatlatexmenge um bis zu 100% aufgrund der durchgeführten Synthesen für eine geplante Synthese mit erhöhtem Saatlatexanteil eine grobe Größenabschätzung der resultierenden PS/DVB-Chargen vorgenommen werden.

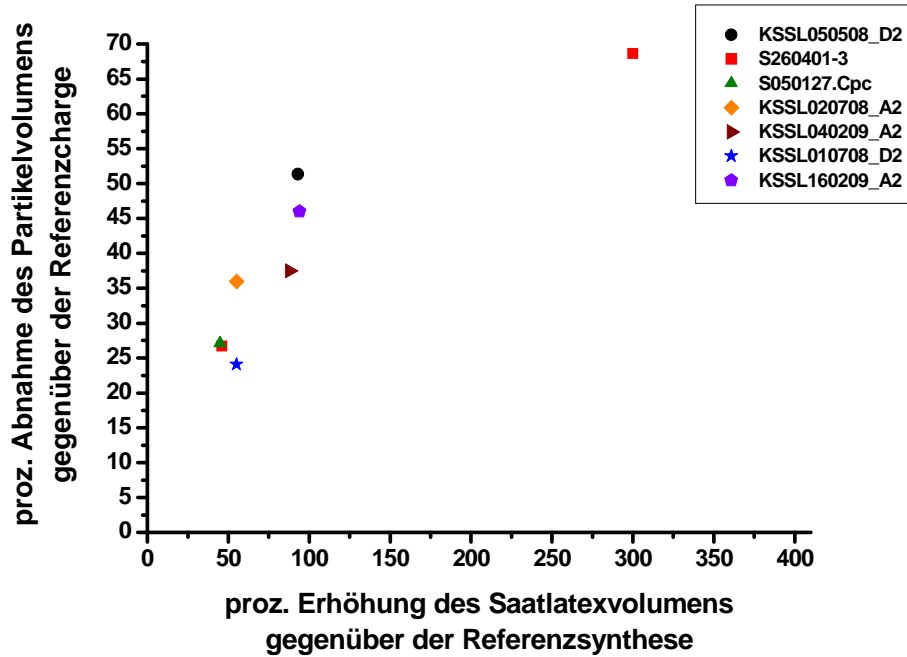


Abbildung 6-21: Einfluss der Erhöhung der Menge an Saatlatex (gegenüber der Referenzsynthese) auf die Verminderung der Partikelvolumina (gegenüber der Referenzcharge).

Dies wird durch die ähnlichen Steigungsverläufe in Abbildung 6-22 bestätigt, worin die absolute Größenabnahme gegenüber der eingesetzten Saatlatexmenge dargestellt wird. Die Referenzchargen sind mit ungefüllten und die durch Erhöhung der Saatlatexmenge erhaltenen PS/DVB-Chargen mit gefüllten Symbolen dargestellt.

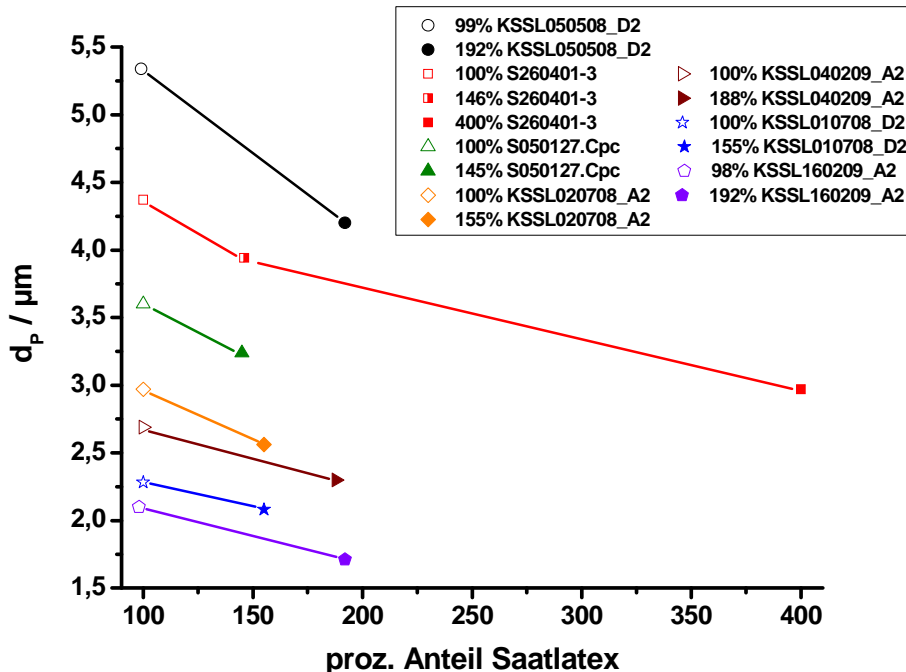


Abbildung 6-22: Abnahme der Partikeldurchmesser mit steigendem Anteil an Saatlatex.

Mit dem Saatlatex „S260401-3“ wurden Synthesen mit drei verschiedenen Anteilen an Saatlatex durchgeführt. Beim Betrachten der in Abbildung 6-22 rot dargestellten Ergebnisse dieser Versuchsreihe ist zu erkennen, dass die Partikeldurchmesser nicht linear abnehmen, sondern dass die Abnahme bei steigendem Latexanteil geringer wird. Dies entspricht den

Erwartungen, da auch bei einem Saatlatexanteil von 0% der Partikeldurchmesser und das Partikelvolumen nicht bei Null liegen, sondern demjenigen des eingesetzten Saatlatex entsprechen.

Bei nur drei durchgeführten Versuchen kann allerdings noch keine klare Aussage zum eigentlichen Verlauf der Datenpunkte getroffen werden. Daher sollten mit diesem und mit den anderen Saatlatexes weitere Synthesen mit abgestufter Erhöhung der Saatlatexmenge, beispielsweise in 50%-Schritten in einem Bereich von 50% bis 500%, durchgeführt werden. Dadurch könnten für jeden Saatlatex mehrere PS/DVB-Chargen miteinander verglichen werden, was zur Entwicklung eines mathematischen Modells, welches Vorhersagen zur Größe der resultierenden PS/DVB-Chargen ermöglicht, genutzt werden könnte. Weiterhin würde hierdurch der Einfluss des jeweilig zur Synthese verwendeten Saatlatex erkennbar, so dass aus den Ergebnissen auch auf das Verhalten weiterer, bisher noch nicht zur Synthese verwendeter Saatlatexes geschlossen werden könnte.

Wie schon bei der Menge an organischer Phase lässt sich beobachten, dass der Anteil an Saatlatex nicht beliebig variiert werden kann. Ist zu viel Latex im System, wird von den einzelnen Partikeln zu wenig Quervernetzer aufgenommen und sie werden instabil. Bei der Erhöhung auf 400% der ursprünglichen Saatlatexmenge war dies der Fall, wie Abb. 6-23 zeigt. Es wurden nur zerbrochene, halbkugelförmige Partikel erhalten.

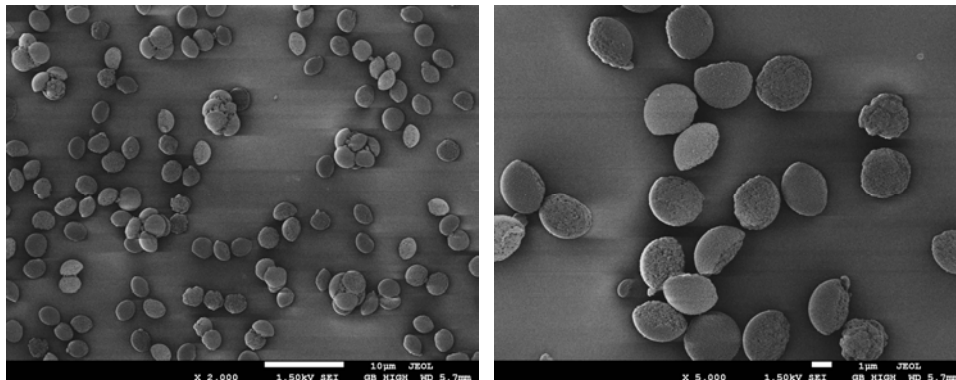


Abbildung 6-23: Aufnahme der Charge „KSP040308_A2“ mit 400% SL „S260401-3“ in 2.000facher und 5.000facher Vergrößerung; Gerät: JSM-7500F.

Die Verwendung der doppelten Menge an Saatlatex kann hingegen noch gut vorgenommen werden. Die erhaltenen Polymerpartikel zeigen dabei eine sehr gute Qualität, wie die Chargen „KSP100510_C1“ (s. Abb. 6-28), „KSP150210_B1“ (s. Abb. 6-29) und „KSP150210_C1“ (s. Abb. 6-30) zeigen. Bis zu welchem Anteil an Saatlatex noch stabile Partikel erhalten werden, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr untersucht. Vermutlich liegt die Grenze bei ca. 300% des normalen Anteils.

Im Folgenden werden parallel die unter dem Rasterelektronenmikroskop erhaltenen Aufnahmen der Bezugs-Chargen und diejenigen der mit erhöhtem Saatlatexanteil hergestellten Chargen gezeigt. Alle Aufnahmen wurden am Gerät „JSM-7500F“ aufgenommen. Soweit keine anderweitigen Angaben gemacht werden, sind die Bilder auf der linken Seite mit 2.000facher und die auf der rechten Seite mit 5.000facher Vergrößerung dargestellt.

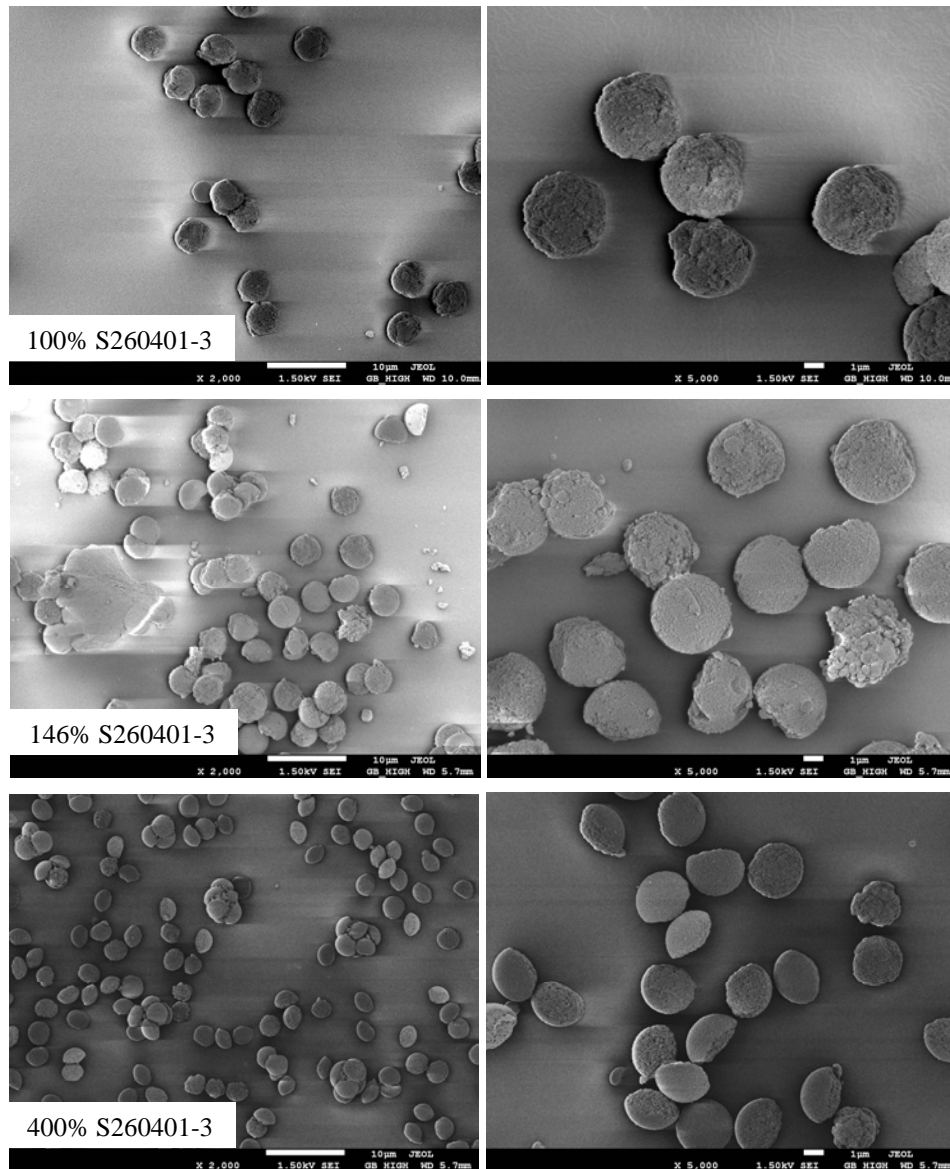


Abbildung 6-24: Vergleich der Chargen „KSP040308_D2“ mit 100% SL (oben), „KSP050509_C1“ mit 146% SL (mittig) und „KSP040308_A2“ mit 400% SL (unten); verwendeter Latex: „S260401-3“.

Wiederum fällt dabei auf, dass die aus dem Saatlatex „S260401-3“ hergestellten Polymerchargen insgesamt eine sehr schlechte Partikelqualität aufweisen. Viele Partikel zeigen Abbruchstellen und weichen von der sphärischen Form ab. Parallel dazu treten viele Bruchstücke auf, die auch durch mehrfaches Sedimentieren der Chargen nicht entfernt werden konnten. Die aus den übrigen Latexchargen hergestellten Partikel weisen jedoch die von *S. Schütze* in ihrer Dissertation beschriebene blumenkohlartige Struktur auf [5]. Zwar treten auch hier teilweise Partikel mit Schadstellen auf, deren Umfang ist aber deutlich geringer und die Partikel entsprechen ansonsten sehr gut der gewünschten sphärischen Form.

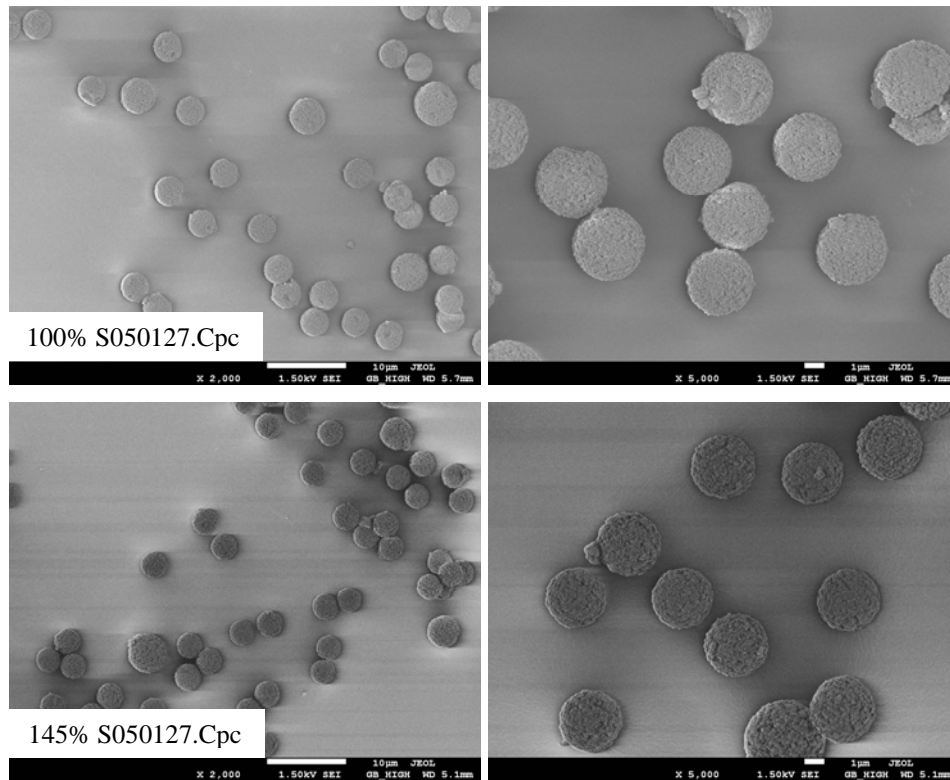


Abbildung 6-25: Vergleich der Chargen „KSP220409_B1“ mit 100% SL (oben) und „KSP220409_C1“ mit 145% SL (unten); verwendeter Latex: „S050127.Cpc“.

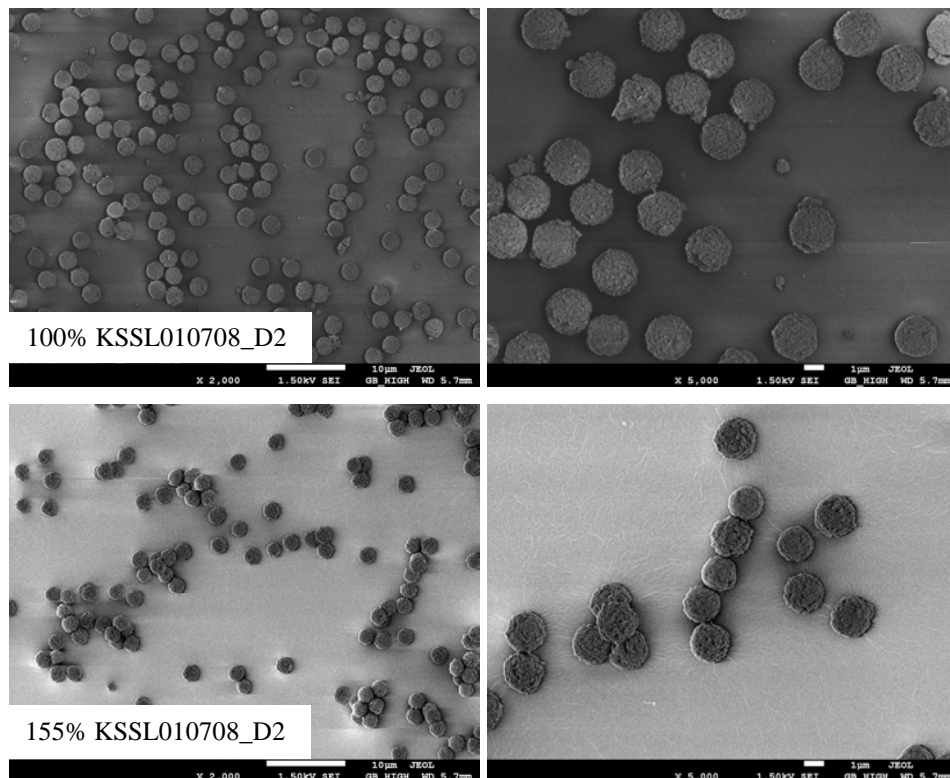


Abbildung 6-26: Vergleich der Chargen „KSP280409_B1“ mit 100% SL (oben) und „KSP030609_B1“ mit 155% SL (unten); verwendeter Latex: „KSSL010708_D2“.

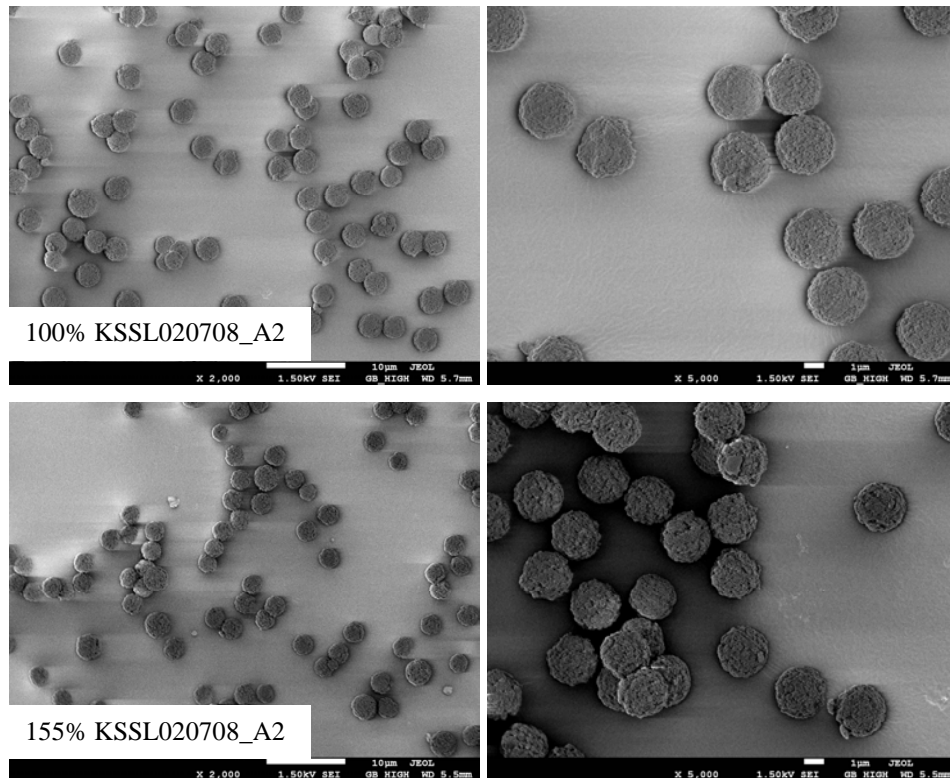


Abbildung 6-27: Vergleich der Chargen „KSP280409_C1“ mit 100% SL (oben) und „KSP030609_C1“ mit 155% SL (unten); verwendeter Latex: „KSSL020708_A2“.

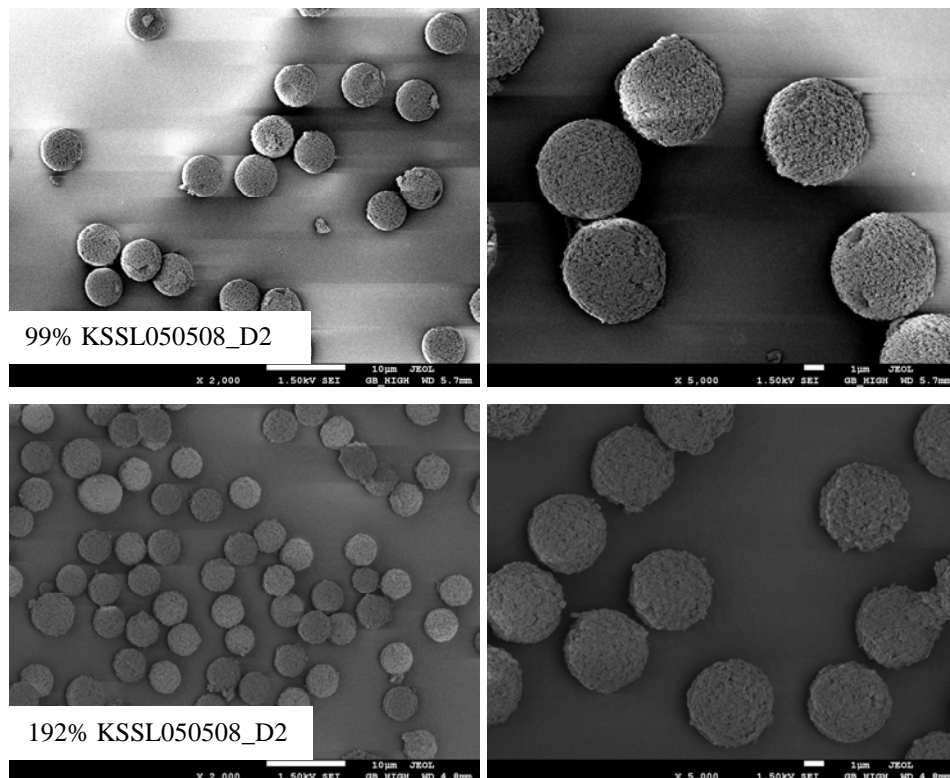


Abbildung 6-28: Vergleich der Chargen „KSP050509_B1“ mit 99% Saatlatex (oben) und „KSP100510_C1“ mit 192% Saatlatex (unten); verwendeter Latex: „KSSL050508_D2“.

Die Polymercharge „KSP050509_B1“ zeigt viele Partikel, die Löcher aufweisen. Vermutlich resultieren diese aus bei der Synthese entstandenen Verklumpungen, die dann im weiteren Verlauf der Synthese oder bei der Aufarbeitung des Rohmaterials wieder zerstört wurden. An

den Stellen, wo die miteinander verwachsenen Partikel wieder auseinandergerissen wurden, könnten die beobachteten Löcher entstanden sein.

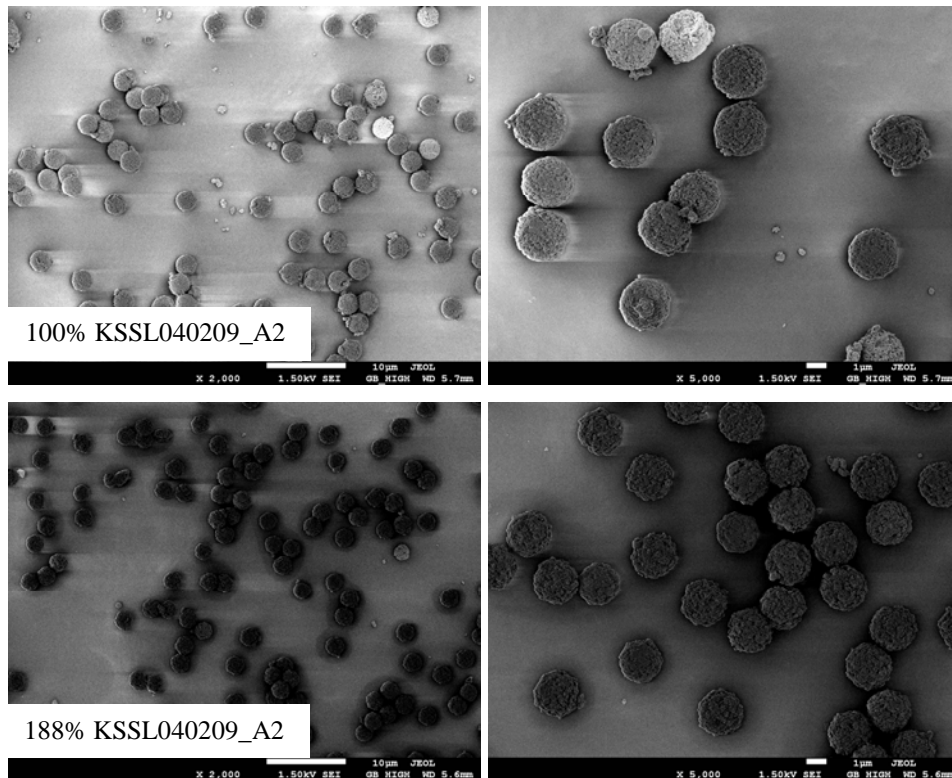


Abbildung 6-29: Vergleich der Chargen „KSP100210_B1“ mit 100% Saatlatex (oben) und „KSP150210_B1“ mit 188% Saatlatex (unten); verwendeter Latex: „KSSL040209_A2“.

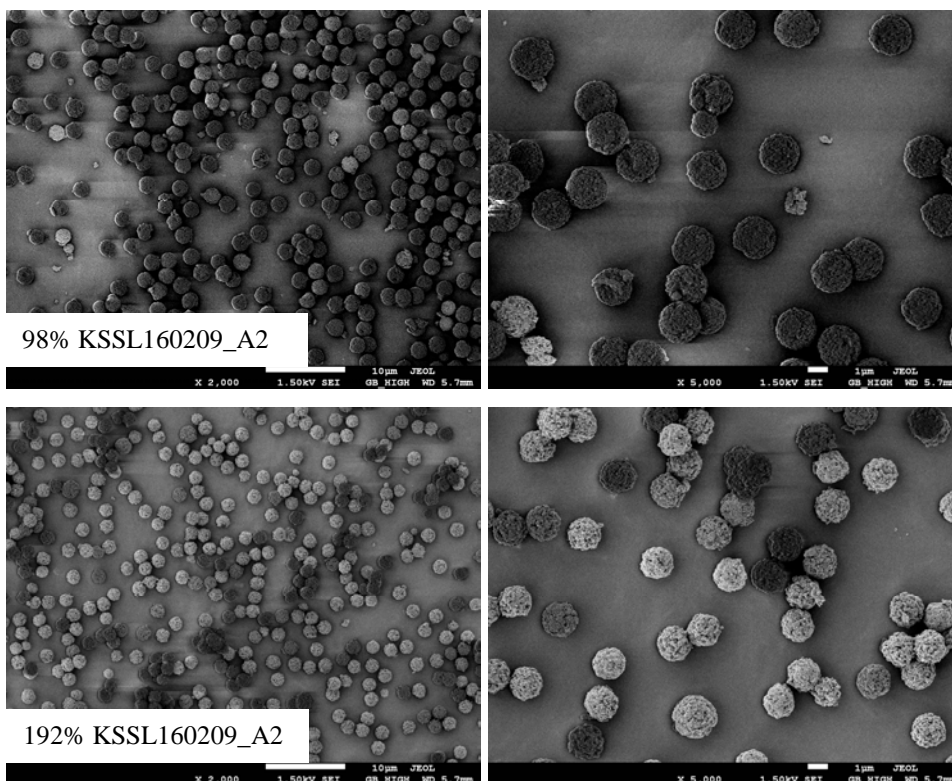


Abbildung 6-30: Vergleich der Chargen „KSP100210_C1“ mit 98% Saatlatex (oben) und „KSP150210_C1“ mit 192% Saatlatex (unten); verwendeter Latex: „KSSL160209_A2“.

Die Beschreibung der Aufarbeitung und der weiteren Charakterisierung findet für alle mittels der drei in Abschnitt 4.2.4 beschriebenen Synthesestrategien hergestellten PS/DVB-Chargen ab Abschnitt 6.5 parallel statt.

6.4. Größenvariation durch die Verwendung von Saatlatices mit verschiedenen Partikeldurchmessern im *Ugelstad*-Verfahren

Unter der Annahme, dass sich, bei ähnlicher Quellfähigkeit wie bei den bisher verwendeten 1- μ m-Latices, aus kleineren Saatlatexteilchen auch kleinere PS/DVB-Partikel erzeugen lassen, wurden in der dritten Versuchsreihe Saatlatices mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern zur Synthese eingesetzt. Von den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Saatlatices (vgl. Abschnitt 5) wurden fünf Chargen mit hohen Konzentrationen und mit geeigneten Partikeldurchmessern zur Synthese ausgewählt:

- „KSSL050508_D2“ (1,27 μ m)
- „KSSL020708_A2“ (0,68 μ m)
- „KSSL040209_A2“ (0,58 μ m)
- „KSSL010708_D2“ (0,52 μ m)
- „KSSL160209_A2“ (0,48 μ m)

Zusätzlich wurden der extern zur Verfügung gestellte Latex „S050127.Cpc“ (0,85 μ m) und der von *S. Schütze* hergestellte Latex „S260401-3“ (1,00 μ m) verwendet. Die Ergebnisse der jeweiligen Saatlatexeinstellungen wurden bereits in den Abschnitten 6.2 und 6.3 aufgeführt.

Bei den durchgeführten Synthesen wurden hinsichtlich der Rührereinstellungen gegenüber der Standardsynthese einige Modifikationen vorgenommen, wie es schon im vorangegangenen Teilabschnitt 6.3 beschrieben worden ist:

Da kleinere Partikel stärker zum Verklumpen neigen, wurde während der Polymerisation verstärkt gerührt. Während des Vorquellschrittes hingegen wurde die Rührerdrehzahl reduziert, um ein gleichmäßiges und vollständiges Aufnehmen der Vorquellemulsion zu gewährleisten. Die Vorquellemulsion wurde außerdem insgesamt mit besonderer Sorgfalt behandelt, um eine noch feinere Homogenisierung zu erreichen.

Die Zusammensetzung der Vorquellemulsion und der organischen Phase sowie die Mengen an Emulgatoren und Hilfsstoffen wurden nicht verändert. Allerdings konnten das Gesamtvolumen und die Menge an organischer Phase nicht konstant gehalten werden, da es sich bei den meisten Synthesen um Saatlatexeinstellungen handelte. Die Rührereinstellungen und die Partikeldurchmesser der Latices werden in Tabelle 6-9 angegeben. Ein kursives Schriftbild kennzeichnet wiederum die von der Standardsynthese abweichenden Drehzahlen der Rührer.

Tabelle 6-9: Syntheseparameter für die Variation der mittleren Durchmesser der verwendeten Saatlatex-Partikel; modifizierte Rührereinstellungen sind kursiv dargestellt.

Polymercharge Saatlatexcharge mit mittlerem Partikeldurchmesser	Syntheseparameter a	Syntheseparameter b
KSP050509_B1 KSSL050508_D2 1,27 µm	195 ml org. Phase SL-Einstellung 25 ml Saatlatex 99%	Zugabe VQE: 150 rpm Zugabe Transportmittel: 300 rpm Vorquellen: 150 rpm Zugabe Hilfsstoffe: 200 rpm Zugabe org. Phase: 250 rpm Quellen: 200 rpm Polymerisation: 460 rpm <i>Trommsdorff-Effekt: bis 600 rpm</i>
KSP040308_D2 S260401-3 1,00 µm	400 ml org. Phase 50 ml Saatlatex 100%	Zugabe VQE: 100 rpm Zugabe Transportmittel: 175 rpm Vorquellen: 100 rpm Zugabe Hilfsstoffe: 175 rpm Zugabe org. Phase: 201 rpm Quellen: 175 rpm Polymerisation: 500 rpm <i>Trommsdorff-Effekt: bis 1000 rpm</i>
KSP220409_B1 S050127.Cpc 0,85 µm	200 ml org. Phase 36,5 ml SL Saatlatex 100%	Zugabe VQE: 125 rpm Zugabe Transportmittel: 250 rpm Vorquellen: 125 rpm Zugabe Hilfsstoffe: 175 rpm Zugabe org. Phase: 225 rpm Quellen: 175 rpm Polymerisation: 500 rpm <i>Trommsdorff-Effekt: bis 800 rpm</i>
KSP280409_C1 KSSL020708_A2 0,68 µm	275 ml org. P SL-Einstellung 20 ml Saatlatex 100%	Zugabe VQE: 125 rpm Zugabe Transportmittel: 200 rpm Vorquellen: 125 rpm Zugabe Hilfsstoffe: 165 rpm Zugabe org. Phase: 210 rpm Quellen: 165 rpm Polymerisation: 500 rpm <i>Trommsdorff-Effekt: bis 900 rpm</i>
KSP100210_B1 KSSL040209_A2 0,58 µm	250 ml org. Phase SL-Einstellung 10 ml SL Saatlatex 100%	Zugabe VQE: 100 rpm Zugabe Transportmittel: 200 rpm Vorquellen: 100 rpm Zugabe Hilfsstoffe: 135 rpm Zugabe org. Phase: 165 rpm Quellen: 135 rpm Polymerisation: 600 rpm <i>Trommsdorff-Effekt: bis 1000 rpm</i>
KSP280409_B1 KSSL010708_D2 0,52 µm	275 ml org. P SL-Einstellung 20 ml Saatlatex 100%	Zugabe VQE: 100 rpm Zugabe Transportmittel: 200 rpm Vorquellen: 100 rpm Zugabe Hilfsstoffe: 135 rpm Zugabe org. Phase: 165 rpm Quellen: 135 rpm Polymerisation: 600 rpm <i>Trommsdorff-Effekt: bis 900 rpm</i>
KSP100210_C1 KSSL160209_A2 0,48 µm	235 ml org. Phase SL-Einstellung 15 ml Saatlatex 98%	Zugabe VQE: 100 rpm Zugabe Transportmittel: 200 rpm Vorquellen: 100 rpm Zugabe Hilfsstoffe: 135 rpm Zugabe org. Phase: 165 rpm Quellen: 135 rpm Polymerisation: 600 rpm <i>Trommsdorff-Effekt: bis 1000 rpm</i>

Die erhaltenen Polymerchargen wurden aufgearbeitet und wie unter Abschnitt 11.4.5 beschrieben unter dem Rasterelektronenmikroskop auf ihren mittleren Durchmesser hin untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6-31 graphisch dargestellt.

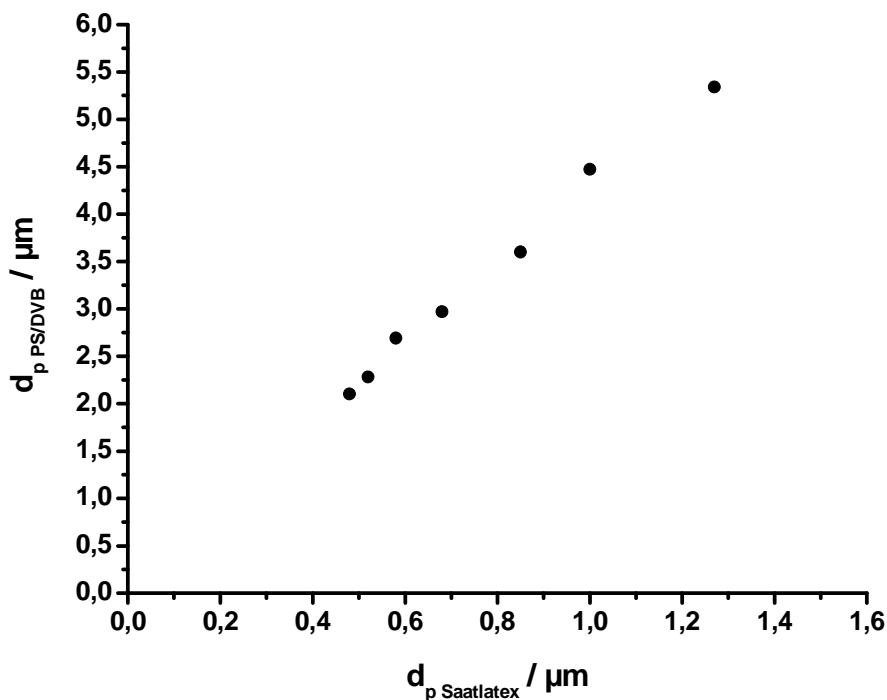


Abbildung 6-31: Abhängigkeit der Größe der PS/DVB-Partikel vom Partikeldurchmesser des verwendeten Saatlatex.

Die zugehörigen Werte werden in Tabelle 6-10 angegeben.

Tabelle 6-10: Partikeldurchmesser nach Variation der Saatlatices.

Polymercharge Saatlatex	Saatlatex $d_{p \text{ REM}} / \mu\text{m}$	Polymer $d_{p \text{ REM}} / \mu\text{m}$	Anteil der ausgezählten Partikel im Größenbereich	Verhältnis $d_{p \text{ PS/DVB}} / d_{p \text{ SL}}$
KSP050509_B1 KSSL050508_D2	1,27	5,34	65%	4,2
KSP040308_D2 S260401-3	1,00	4,47	81%	4,5
KSP220409_B1 S050127.Cpc	0,85	3,60	79%	4,2
KSP280409_C1 KSSL020708_A2	0,68	2,97	86%	4,4
KSP100210_B1 KSSL040209_A2	0,58	2,69	97%	4,6
KSP280409_B1 KSSL010708_D2	0,52	2,28	91%	4,4
KSP100210_C1 KSSL160209_A2	0,48	2,10	69%	4,4

Wird jeweils der mittlere Partikeldurchmesser des Polymers durch den des verwendeten Saatlatex geteilt, ergibt sich ein konstantes Verhältnis. Graphisch dargestellt zeigt sich daher der in Abbildung 6-31 beobachtete lineare Zusammenhang zwischen der Saatlatexgröße und dem mittleren Partikeldurchmesser der jeweils zugehörigen PS/DVB-Charge. Das bedeutet, dass aus dem Größenverhältnis zweier Saatlatexes direkt das Größenverhältnis der resultierenden Polymerchargen bei maximaler Quellung vorhergesagt werden kann. Dies entspricht den Erwartungen und bestätigt die in Abschnitt 3 beschriebene Annahme, dass die Quellfähigkeit eines Saatlatex unabhängig von seinem Partikeldurchmesser ist.

Im Folgenden werden die mit dem Rasterelektronenmikroskop gemachten Aufnahmen der sieben Chargen zum direkten Vergleich aufgeführt. Die Bilder wurden wieder bei 2.000facher und 5.000facher Vergrößerung am Gerät „JSM-7500F“ aufgenommen.

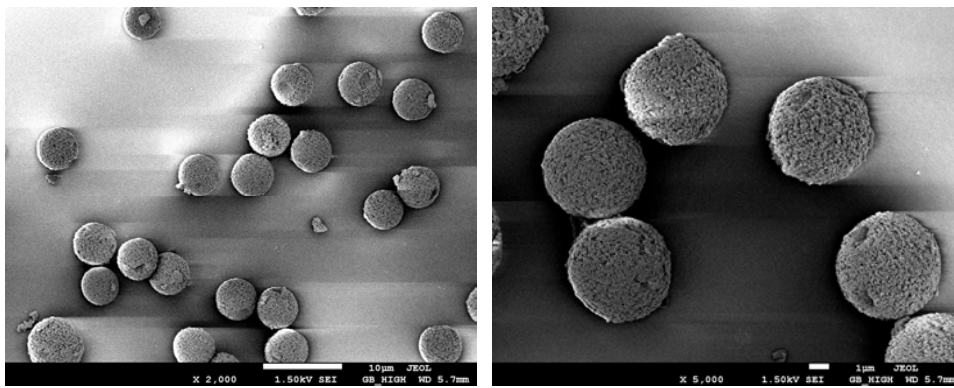


Abbildung 6-32: Aufnahme der Charge „KSP050509_B1“ aus Saatlatex „KSSL050508_D2“ (1,27 µm).

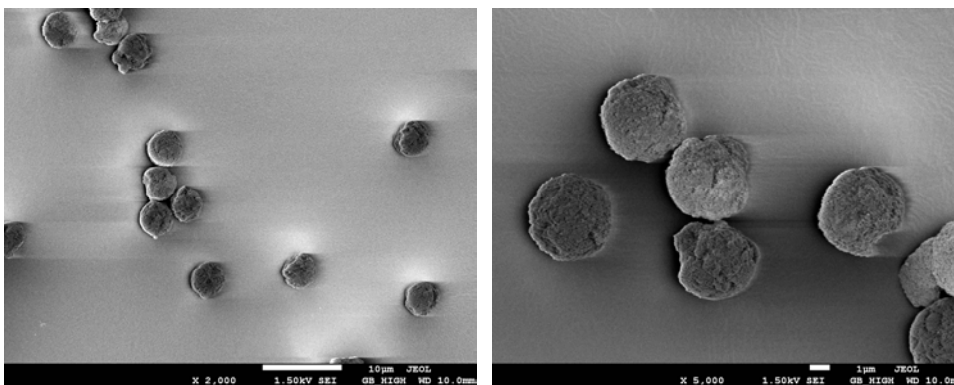


Abbildung 6-33: Aufnahme der Charge „KSP040308_D2“ aus Saatlatex „S260401-3“ (1,00 µm).

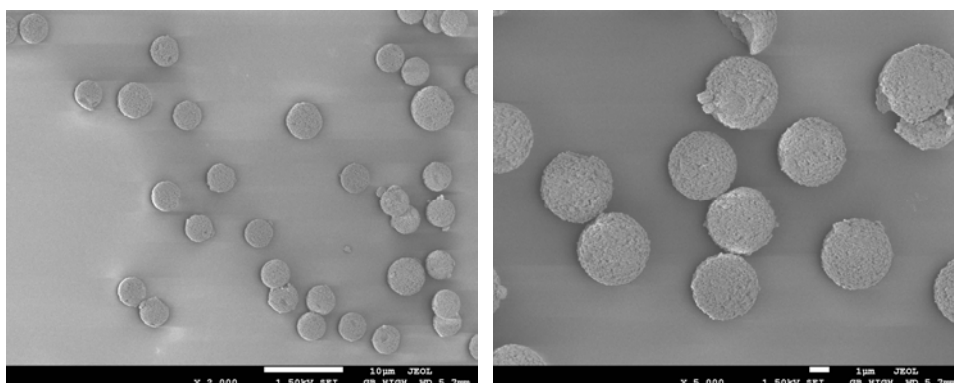


Abbildung 6-34: Aufnahme der Charge „KSP220409_B1“ aus Saatlatex „S050127.Cpc“ (0,85 µm).

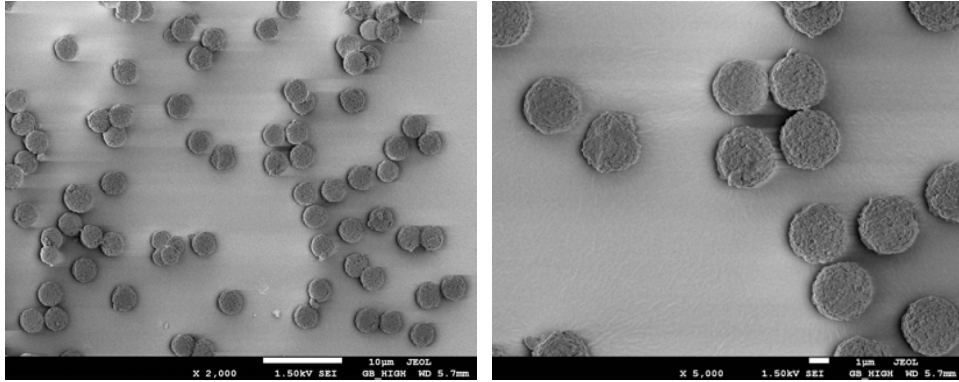


Abbildung 6-35: Aufnahme der Charge „KSP280409_C1“ aus Saatlatex „KSSL020708_A2“ (0,68 µm).

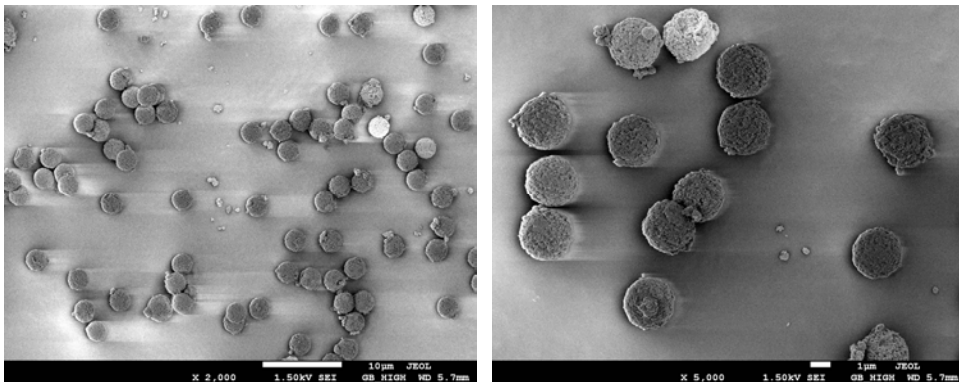


Abbildung 6-36: Aufnahme der Charge „KSP100210_B1“ aus Saatlatex „KSSL040209_A2“ (0,58 µm).

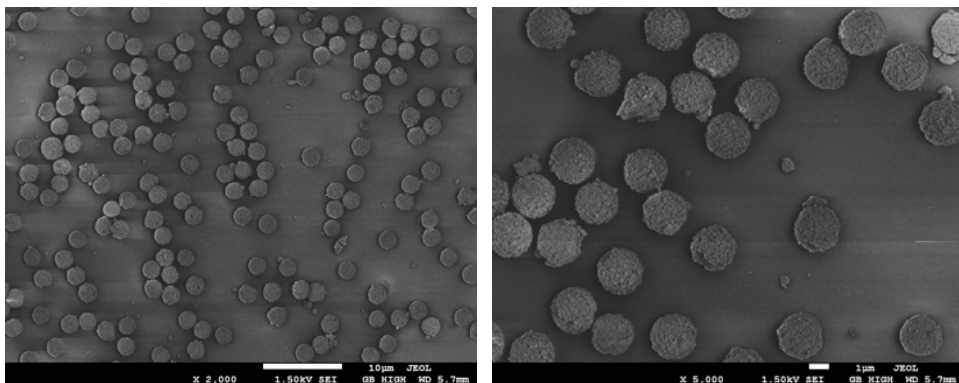


Abbildung 6-37: Aufnahme der Charge „KSP280409_B1“ aus Saatlatex „KSSL010708_D2“ (0,52 µm).

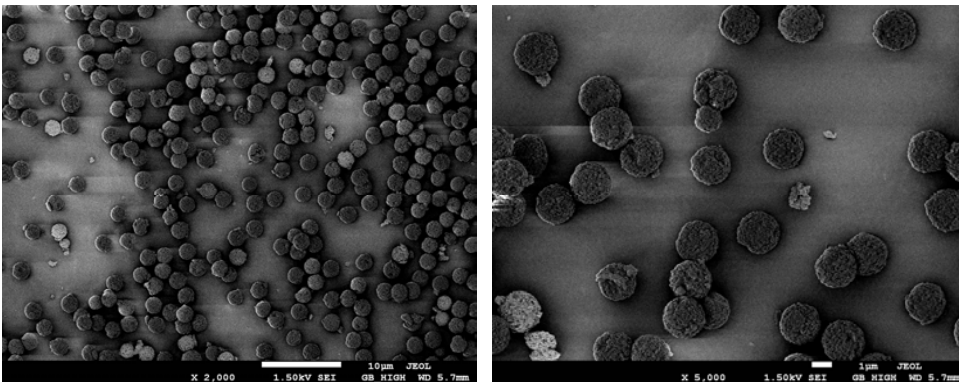


Abbildung 6-38: Aufnahme der Charge „KSP100210_C1“ aus Saatlatex „KSSL160209_A2“ (0,48 µm).

Mit Ausnahme der Charge „KSP040308_D2“, die aus dem älteren Saatlatex „S260401-3“ hergestellt wurde, zeigen alle Polymere sehr schön die sphärische Form mit einer gut

strukturierten Oberfläche und wenigen zerbrochenen Partikeln. Das bestätigt, dass dieses Verfahren besonders gut dafür geeignet ist, um die Partikelgröße von PS/DVB-Chargen zu variieren: Einerseits kann der resultierende mittlere Partikeldurchmesser schon vor Synthesebeginn sehr genau abgeschätzt werden, andererseits besteht keine Gefahr, dass instabile Partikel erzeugt werden, da immer die maximale Menge an Quervernetzer aufgenommen wird. Auch weichen die Verhältnisse der Synthesekomponenten zueinander weniger stark von der Standardsynthese ab als bei den anderen beiden Verfahren.

6.5. Aufarbeitung der Rohmaterialien

In den folgenden Teilabschnitten wird beschrieben, wie die PS/DVB-Partikel nach der Synthese behandelt wurden, um sie als Trägermaterial für die stationäre Phase aufzubereiten. Es wurden jedoch nur diejenigen Polymerchargen weiter aufgearbeitet, die später auch weitergehend untersucht werden sollten. Die Charge „KSP100510_B1“ beispielsweise zeigte so viele Sekundärpartikel, dass eine Verwendung als stationäre Phase nicht sinnvoll schien.

6.5.1. Porenextraktion der hergestellten PS/DVB-Chargen

Zunächst wurden die Polymere nach der Synthese getrocknet und anschließend einer Porenextraktion unterzogen. Dabei wurden die Poren mit Toluol und 1,2-Dichlorpropan ausgekocht, um darin enthaltene Reste an Saatlatex, Porogen oder anderen Synthesebestandteilen zu entfernen. Die genaue Vorschrift ist im Experimenterteil in Abschnitt 11.4.3 angegeben.

Wichtig ist, dass ein Hantelrührfisch, wie er in Abbildung 6-39 zu sehen ist, verwendet wird. Da die Proben bei der Porenextraktion dreimal für jeweils 24 Stunden gerührt werden, könnten die Partikel von einem herkömmlichen Rührfisch mit größerer Auflagefläche an der Wandung zerrieben werden.



Abbildung 6-39: Hantelrührfisch für die Porenextraktion.

Im Folgenden werden Bilder von der noch unbehandelten Probe der Charge „KSP030609_B1“ gegenüber denen, die von der Probe mit extrahierten Poren aufgenommen wurden, gezeigt. Rein optisch sind allerdings bezüglich der Oberflächenstruktur keine Unterschiede festzustellen. Eine strukturierte Oberfläche ist bereits in Abbildung 6-40 zu erkennen, bevor das Material ausgekocht wurde.

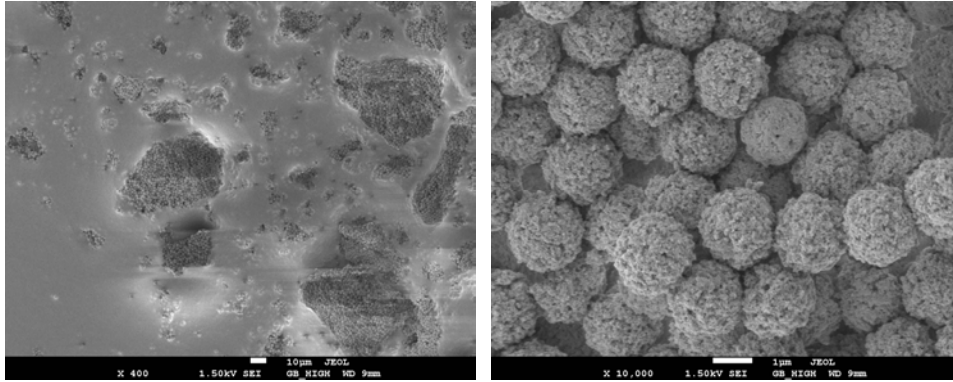


Abbildung 6-40: Rohes Material der Charge „KSP030609_B1“ in 400facher und in 10.000facher Vergrößerung.

Bei beiden Proben zeigen sich größere Agglomerate, die durch den folgenden Siebschritt zerkleinert oder ausgesondert werden sollten. Zu beachten ist, dass die Bilder unterschiedlich skaliert sind.

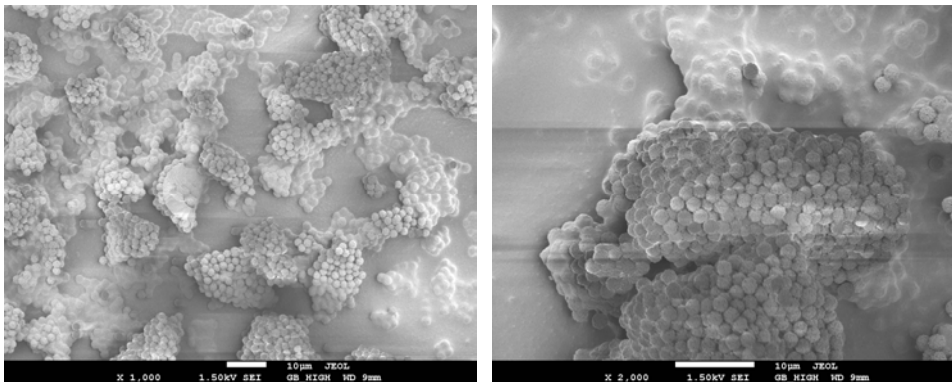


Abbildung 6-41: Material der Charge „KSP030609_B1“ nach der Porenextraktion in 1.000facher und 2.000facher Vergrößerung.

Auch nach der Porenextraktion sind keine zerbrochenen Partikel zu erkennen (s. Abb. 6-41). Das dreitägige Extraktions-Verfahren hat also unter Verwendung des Hantelrührfisches keinen negativen Einfluss auf die Partikelqualität.

6.5.2. Sieben der PS/DVB-Chargen

Nach dem Trocknen bei 333 K folgte als nächster Schritt nach der Porenextraktion das Sieben der Materialien, wie es ebenfalls in Abschnitt 11.4.3 beschrieben wird. Das Sieben geschah über zwei Stufen. In einem ersten Schritt wurde das in Ethanol aufgeschlämmte Polymer über ein Sieb mit einer Maschenweite von 71 µm gesiebt. Dabei wurden einerseits Fremdkörper aus dem PS/DVB entfernt und andererseits blieben sehr große Agglomerate, die sich im Ultraschallbad nicht zerkleinern ließen, im Sieb hängen. Nach dem groben Sieb wurde ein feineres Sieb mit einer Maschenweite von 20 µm verwendet, um die eigentliche Größentrennung vorzunehmen.

Die Abbildungen 6-42 und 6-43 verdeutlichen anhand von Proben der Polymercharge „KSP030609_C1“ den Unterschied zwischen dem Teil des Polymers, der schon durch das

grobe Sieb zurückgehalten wurde, und dem Teil, der durch die Maschen des feinen Siebes gelangt ist.

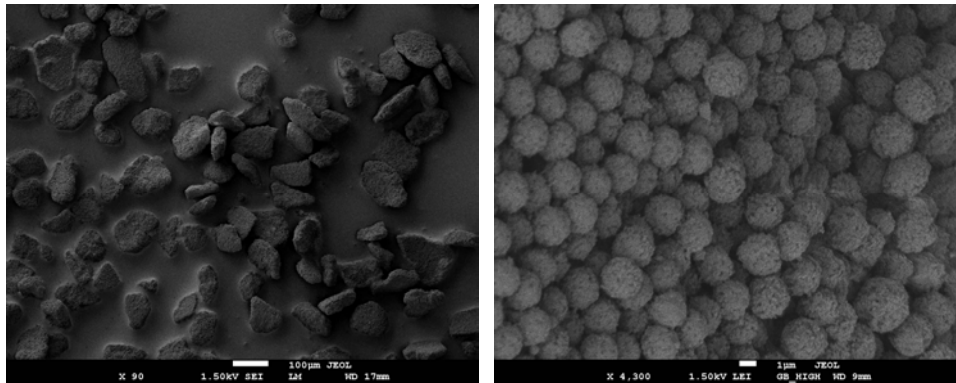


Abbildung 6-42: Siebrückstand der Polymercharge „KSP030609_C1“ in einem Sieb mit einer Maschenweite von 71 µm; 90fache und 4.300fache Vergrößerung.

Beide Polymerproben wurden vor dem Aufbringen auf die Probenträger zwischen zwei Glasplättchen zerrieben, um bei der Trocknung entstandene Verklumpungen zu lösen.

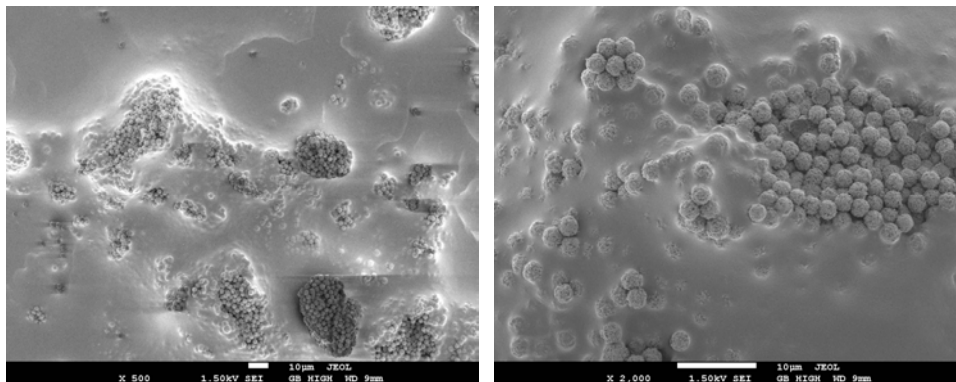


Abbildung 6-43: Polymercharge „KSP030609_C1“ nach dem Sieben durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 20 µm; 500fache und 2.000fache Vergrößerung.

Der Teil des Materials, welcher gesiebt wurde, weist deutlich kleinere Agglomerate auf als der Teil, der nicht einmal durch die Maschen des groben Siebes gelangen konnte. Das Sieben war somit erfolgreich und dient der Verbesserung der Polymerqualität.

Dass auch im gesiebten Teil Agglomerate auftreten, die eigentlich zu groß erscheinen, um durch die Maschen zu gelangen, ist auf die Trocknung zurückzuführen. Die kleinen Partikel laden sich währenddessen sehr leicht auf und ziehen sich dementsprechend gegenseitig an. Sie liegen dann nicht mehr einzeln vor, wie es nach dem Sieben erwartet werden würde, sondern bilden größere Verbände. Diese lassen sich jedoch mechanisch oder durch Suspendieren in geeigneten Flüssigkeiten leicht wieder trennen, ohne dass die Partikel dabei beschädigt werden. Agglomerate hingegen, die aus während der Synthese miteinander verwachsenen Partikeln bestehen, sind deutlich stabiler. Werden sie dennoch zerstört, zeigen sich viele beschädigte Partikel.

Für die Charge „KSP220409_C1“ ergibt sich ein ähnliches Bild wie für die Proben von „KSP030609_C1“. Auch hier bleiben im groben Sieb voluminöse Agglomerate hängen, die

sich nicht einfach zerreiben lassen (rechts in Abbildung 6-44). Das durch das feinmaschige Sieb gesiebte Material weist hingegen nur zierliche Verklumpungen auf (links im Bild).

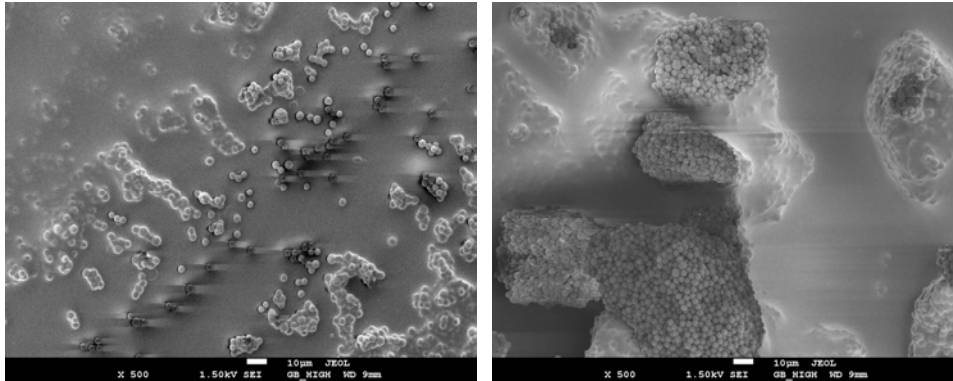


Abbildung 6-44: links: durch das feinmaschige Sieb gesiebtes Polymer der Charge „KSP220409_C1“; rechts: Siebrückstand der gleichen Charge in einem Sieb mit einer Maschenweite von 71 µm; 500fache Vergrößerung.

Bei Chargen, die sich sehr schlecht sieben ließen, wurde das Material zwischendurch vom Sieb entfernt, erneut aufgeschlämmt und teilweise nochmals im Ultraschallbad behandelt. Die folgende Abbildung der Charge „KSP030609_C1“ zeigt, dass auch nach dieser zusätzlichen mechanischen Belastung kein vermehrter Partikelbruch zu erkennen ist.

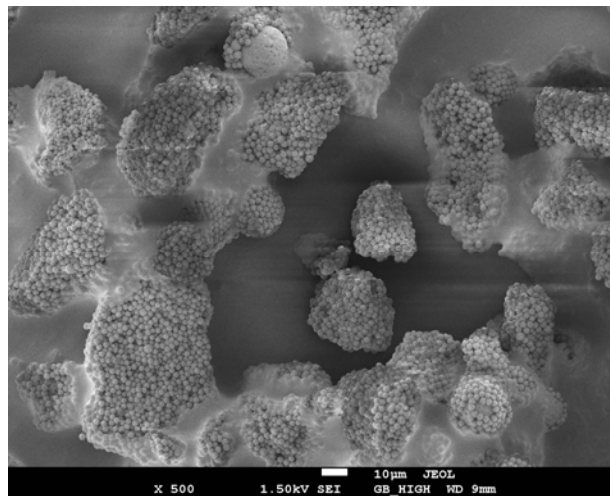


Abbildung 6-45: Nachgesiebtes Material der Polymercharge „KSP030609_C1“; 500fache Vergrößerung.

Insgesamt ist es erstaunlich, dass sich das Sieben nicht negativ auf die Partikelqualität auswirkt, da das Polymer mittels eines weichen Schabers durch das Sieb gestrichen wurde, was bei Chargen mit viel Material oft mehrere Stunden dauerte.

Das Material, was nicht durch die enge Maschenweite gelangen konnte, wurde letztlich verworfen. Bei der Polymercharge „KSP100210_B1“ verblieb allerdings ein Großteil des Materials auf dem 20-µm-Sieb. Daher wurde getestet, ob dieser Anteil nicht trotzdem als chromatographische Phase verwendet werden kann. Das zurückgehaltene Material wurde also nach der gleichen Vorschrift funktionalisiert wie das gesiebte. In Abbildung 6-46 sind die Chromatogramme der resultierenden Trennsäulen „E10B1_8g“ (gesiebt) und „E10B1R_8g“ (Rückstand) gezeigt.

Zwar sind die Peakformen auf beiden Säulen schlecht, jedoch werden die sieben Standardanionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat, Sulfat und Hydrogenphosphat auf dem gesiebten Material deutlich besser voneinander getrennt. Außerdem ist die Kapazität, die sich in den Retentionszeiten ausdrückt, höher. Vermutlich ist die Packungsdichte des ungesiebten Materials durch noch vorhandene Agglomerate ungleichmäßiger und lockerer.

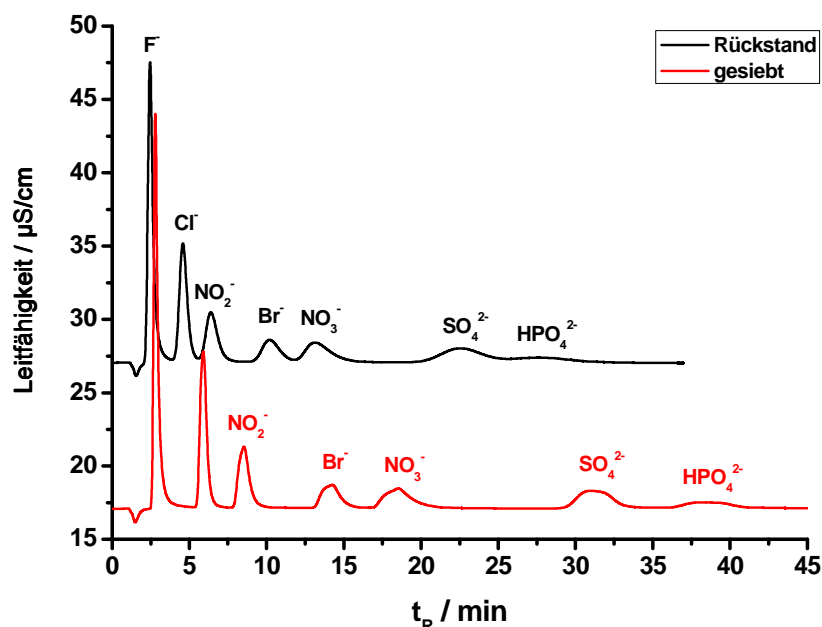


Abbildung 6-46: Vergleich des gesiebten Teils der Polymercharge „KSP100210_B1“ mit dem Rückstand auf dem 20-µm-Sieb; Trennstrecke: 4x50 mm; Temperatur: 314 K; Eluent: 3,5 mmol Na₂CO₃-Lösung; Flussrate: 0,5 ml/min; Analyten: F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, HPO₄²⁻ (10 mg/l).

Offenbar wirkt sich das Sieben sehr stark auf das Packbett aus und es kann nicht auf diesen zeitaufwändigen Aufarbeitungsschritt verzichtet werden.

6.5.3. Sedimentation

In früheren Arbeiten im Arbeitskreis von A. Seubert wurde die Sedimentation der rohen oder der funktionalisierten Trägermaterialien als Mittel beschrieben, um Sekundärpartikel oder Partikelbruch abzutrennen und die Qualität der Polymercharge somit zu verbessern [5, 6]. Dabei wurden üblicherweise zähflüssige Substanzen wie Cyclohexanol oder Glycerin in Mischung mit Ethanol verwendet.

Allerdings ist es schwierig, diese Substanzen wieder rückstandsfrei aus den Partikeln zu entfernen. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit auf diese Art der Aufarbeitung verzichtet. Stattdessen wurde versucht, die anfänglich hergestellten, noch nicht funktionalisierten Phasen, welche sehr viele zerbrochene Partikel aufwiesen, in reinem Ethanol zu sedimentieren. Unter dem Lichtmikroskop zeigte sich dabei auch, dass sich im trüben Überstand überwiegend zerbrochene Partikel und Bruchstücke befanden, die somit von den qualitativ guten Partikeln abgetrennt werden konnten. Allerdings blieb der Überstand auch nach häufigem (zehnmal und mehr) Wechsel trüb, so dass der Prozess schließlich abgebrochen wurde.

Alle nach 2008 hergestellten Phasen wurden nicht mehr sedimentiert.

Da vermutet wird, dass die teilweise unerwartet schlechte Leistungsfähigkeit der chromatographisch untersuchten Materialien darauf zurückzuführen ist, dass die Partikelbruchstücke in den Chargen verblieben sind, sollte zukünftig entweder eine vollständige Sedimentation stattfinden oder jegliche mechanische Belastung der Partikel vermieden werden. Ein Ansatz hierzu wäre beispielsweise der Einsatz frei hängender Rührstäbchen, die keinerlei Kontakt zur Wandung haben. Allerdings muss hierbei vor allem beim späteren Funktionalisierungsschritt eine gleichmäßige und reproduzierbare Durchmischung gewährleistet sein. Das heißt auch, dass der eingehängte Rührfisch im Betrieb nicht anfangen darf zu schwingen.

6.6. Charakterisierung der hergestellten Phasen

Schon während der Synthesen zeigten sich Unterschiede zwischen den einzelnen Polymerchargen. Daher wurden sie über alle Arbeitsschritte, von der Herstellung über die Aufarbeitung bis hin zur Funktionalisierung, auf ihre Qualität hin beobachtet und untersucht.

In diesem Abschnitt werden zunächst nur die noch nicht funktionalisierten Chargen betrachtet. Vor allem die Untersuchung unter dem Rasterelektronenmikroskop zeigte, ob die Partikel die gewünschte Qualität aufwiesen. Hier konnte die Beschaffenheit einzelner Partikel ebenso wie die Beschaffenheit der Probe als Ganzes beobachtet werden. Wichtige Größen waren dabei die Partikelform, die Größenverteilung und das Auftreten von Agglomeraten oder Sekundärpartikeln. Die inverse Größenausschlusschromatographie lieferte Erkenntnisse über die Porosität der einzelnen Chargen.

Der chromatographische Untersuchung der unfunktionalisierten PS/DVB-Chargen mittels Umkehrphasenchromatographie ist wegen ihrer Komplexität ein eigener Abschnitt gewidmet.

6.6.1. Beurteilung während der Synthese

Während der Synthese konnte unter dem Lichtmikroskop einerseits das Größenwachstum während des Quellschrittes beobachtet und andererseits die Qualität der Charge abgeschätzt werden.

In Abbildung 6-47 sind lichtmikroskopische Aufnahmen gezeigt, auf denen zu sehen ist, wie sich die Zugabe von organischer Phase in der Saatlatexeinstellung auswirkt. Links ist der vorgequollene Saatlatex erkennbar. Mittig und rechts werden die gequollenen Partikel nach der Zugabe von 150 ml und 195 ml organischer Phase gezeigt.

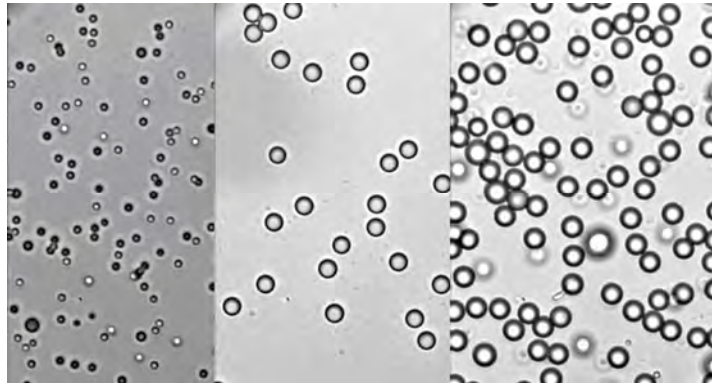


Abbildung 6-47: Größenzunahme des vorgequollenen Saatlatex (links) nach Zugabe von 150 ml (mittig) und 195 ml (rechts) organischer Phase bei der Saatlatexeinstellung „KSP050509_B1“; Lichtmikroskop, 500fache Vergrößerung.

Bei Synthesen, in denen die komplette Menge an organischer Phase direkt zugegeben wurde, kann eine Größenzunahme mit der Zeit beobachten werden, wie Abb. 6-48 anhand von Bildern der Synthese „KSP220409_B1“ zeigt.

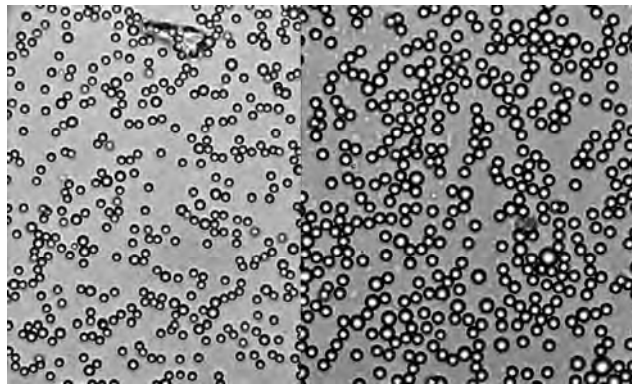


Abbildung 6-48: Größenzunahme der Charge „KSP220409_B1“ 20 Minuten (links) und 140 Minuten (rechts) nach Zugabe der organischen Phase; Lichtmikroskop, 500fache Vergrößerung.

Die Verfolgung der einzelnen Syntheseschritte unter dem Lichtmikroskop diene vor allem dazu, das Auftreten von Unregelmäßigkeiten zu erkennen. Beim Ansatz „KSP090408_B1“ beispielsweise, der im Rahmen einer Mitarbeiterschulung durchgeführt wurde, zeigte sich, dass die Partikelgrößenverteilung noch breiter als bei „KSP220409_B1“ ist (siehe Abb. 6-49). Dies lag daran, dass schon der eingesetzte Saatlatex „S061100A2“ nicht monodispers war.

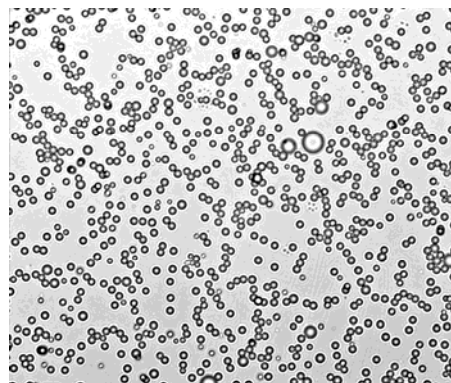


Abbildung 6-49: Erkennbare Polydispersität bei der Synthese von „KSP090408_B1“; Lichtmikroskop, 500fache Vergrößerung.

Auch bei der Charge „KSP300108_C0,5“ ließ sich schon während der Polymerisation erkennen, dass die entstandenen Partikel keine ausreichende Qualität besaßen. Unter dem Lichtmikroskop erschienen sie bei 500facher Vergrößerung eierförmig (s. Abbildung 6-50). Nach dem Aufarbeiten zeigte sich unter dem Rasterelektronenmikroskop, dass alle Partikel zerbrochen und daher halbkugelförmig waren, weil sich zu wenig Quervernetzer im System befunden hat (s. Abbildungen 6-4 und 6-5).

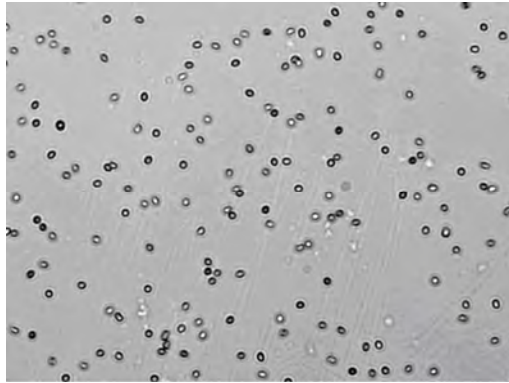


Abbildung 6-50: Die Partikel der Synthese „KSP300108_C0,5“ erscheinen nicht sphärisch; Lichtmikroskop, 500fache Vergrößerung.

Bei der Synthese „KSP080210_B1“ traten unerwartet Sekundärpartikel auf (s. Abb. 6-51), obwohl die Menge an organischer Phase gegenüber der Saatlatexeinstellung deutlich vermindert war. Vermutlich wurde die Vorquellemulsion nicht vollständig aufgenommen. Die Ursache hierfür konnte jedoch nicht geklärt werden. Wie schon erwähnt, zeigte der verwendete Saatlatex „KSSL050508_D2“ weder bei der Trockenmasse noch bei der größen-ausschlusschromatographischen Untersuchung Unterschiede zu jener Zeit, als die Saatlatexeinstellung durchgeführt worden war.

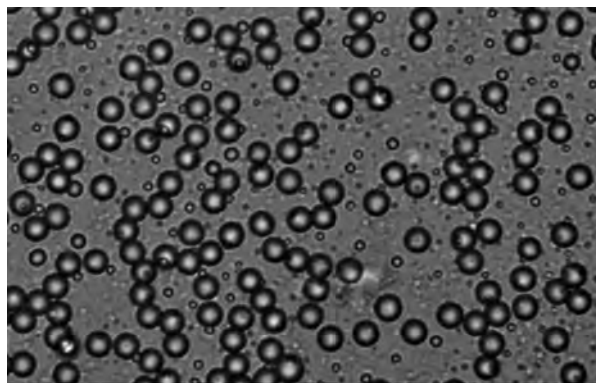


Abbildung 6-51: Auftreten von Sekundärpartikeln bei der Synthese von „KSP080210_B“; Lichtmikroskop, 500fache Vergrößerung.

Bei einer Saatlatexeinstellung hingegen wird das Auftreten von Sekundärpartikeln erwartet, da irgendwann so viel organische Phase im System ist, dass sie von den Latexpartikeln nicht mehr aufgenommen werden kann. Beispielhaft soll das in Abbildung 6-52, worin einige Sekundärpartikel farbig markiert sind, anhand der Synthese von „KSP101208_B1“ gezeigt werden.

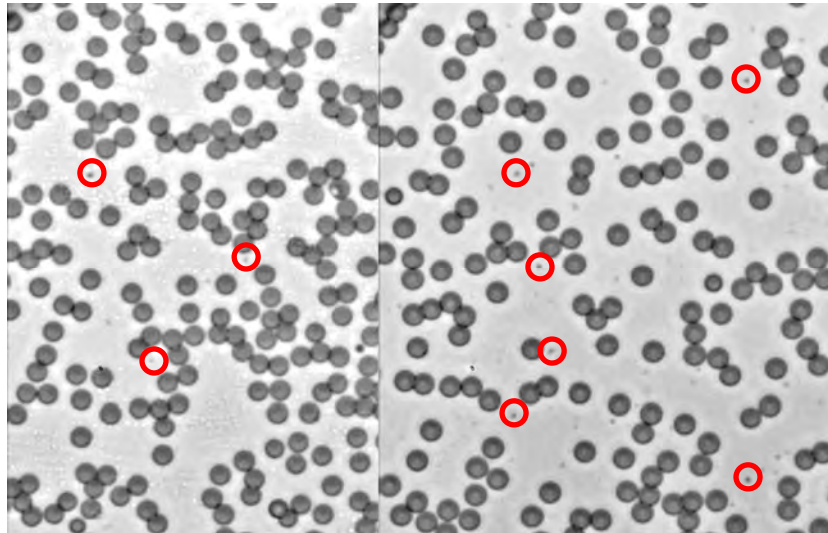


Abbildung 6-52: Auftreten von ersten Sekundärpartikeln bei der Saatlatexeinstellung „KSP101208_B1“; links: Aufnahme nach der Zugabe von insgesamt 70 ml org. Phase; rechts: Aufnahme nach der Zugabe von insgesamt 80 ml org. Phase; Lichtmikroskop, 500fache Vergrößerung.

Nachdem 70 ml organische Phase zugegeben wurden, traten vereinzelte Sekundärpartikel auf, wie im linken Teil der Abbildung zu sehen ist. Nach der Zugabe weiterer 10 ml organischer Phase sind dann im rechten Teil der Abbildung noch mehr Sekundärpartikel erkennbar.

Neben Sekundärpartikeln vermindern auch zerbrochene Partikel und Bruchstücke die Qualität einer Charge. Allerdings lassen sich diese nicht vermeiden, da es in Folge des *Trommsdorff*-Effektes zu einer starken Verklumpung der Partikel kommt. Um ein völliges Zusammenwachsen zu verhindern wird deswegen die Rührerdrehzahl kurzzeitig erhöht, um die entstandenen Agglomerate wieder auseinanderzutreiben. Dabei zerbrechen viele Partikel.

Im linken Teil von Abbildung 6-53 ist eine Aufnahme der Charge „KSP280409_B1“ 45 Minuten nach Beginn der Polymerisation zu sehen. Noch liegen die Partikel einzeln vor und es sind keine Bruchstücke zu erkennen. Nachdem die Agglomeration begonnen hatte, wurde die Rührerdrehzahl kurzzeitig erhöht, um die Agglomerate wieder zu trennen. Danach sind sehr viele zerbrochene Partikel erkennbar (s. Abbildung 6-53, rechts).

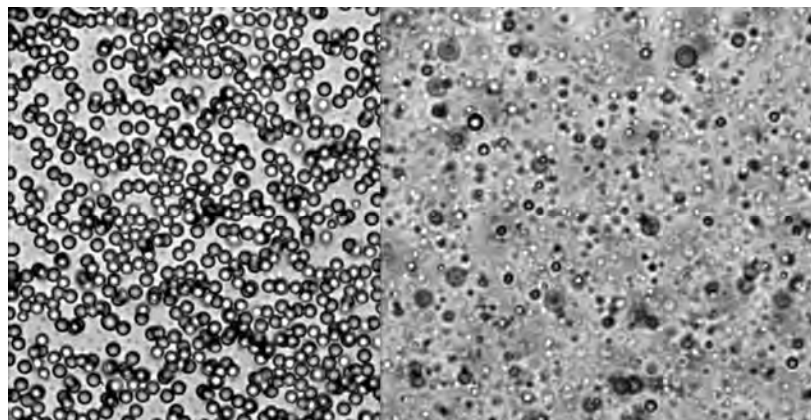


Abbildung 6-53: Charge „KSP280409_B1“ 45 Minuten nach Beginn der Polymerisation (links) und nach dem Auftreten des *Trommsdorff*-Effektes und der kurzzeitigen Erhöhung der Rührerdrehzahl (rechts); Lichtmikroskop 500fache Vergrößerung.

Häufig liegen parallel dazu auch noch Agglomerate vor, wie sie Abbildung 6-54 zeigt.

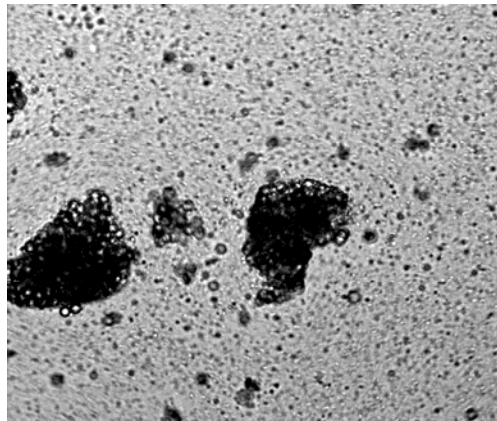


Abbildung 6-54: Ausbildung von Agglomeraten bei Polymercharge „KSP300108_B0,5“ nach Auftreten des Trommsdorff-Effektes und kurzzeitiger Erhöhung der Rührerdrehzahl; Lichtmikroskop 500fache Vergrößerung.

Durch die zuvor gezeigten Bilder entsteht der Eindruck, dass der Anteil an unversehrten Partikeln sehr gering ist. Dies ist jedoch nicht der Fall, da die zerbrochenen Partikel vermehrt oben im Reaktor schwimmen und sie dadurch beim Ziehen der Proben überrepräsentativ auftreten. Alle Synthesen zeigen ähnliche Bilder von vielen zerbrochenen Partikeln in der wässrigen Phase. Trotzdem konnten Chargen mit hohen Ausbeuten hergestellt werden. Die weiter oben abgebildeten, unter dem Rasterelektronenmikroskop gemachten, Aufnahmen zeigen, dass am Ende der Synthese meist viele unversehrt sphärische Partikel erhalten wurden.

Ein Großteil des auftretenden Partikelbruches wurde beim Abfiltrieren und Aufarbeiten der Probe entfernt. Nur bei einigen Chargen trat so viel Bruch auf, dass er im Material verblieb und die Chargenqualität deutlich minderte.

Die folgende Tabelle beschreibt das Verhalten und die Konsistenz der Polymere. Es wird angegeben, wie lange nach Synthesebeginn es dauerte, bis ein Verklumpen der Partikel auftrat, so dass erneut Emulgator in das System gegeben sowie die Rührerdrehzahl kurzfristig erhöht werden musste. Die angegebenen Zeitspannen sind dabei nur als Richtwerte zu betrachten, da es sich um keine punktuelle Veränderung während der Synthese handelt, sondern um einen Prozess. Zwischen dem ersten Auftreten von größeren Agglomeraten, die sichtbar werden, wenn ein Glasstab in den Reaktor getaucht wird, bis hin zu einer deutlichen Volumenabnahme, einhergehend mit einer sichtbaren Phasenseparation, können Stunden vergehen.

Welches der optimale Zeitpunkt der Zugabe des Emulgators ist, lässt sich nicht eindeutig sagen. Erfolgt Zugabe und Rühren zu früh, verklumpen die Partikel direkt danach erneut sehr stark. Erfolgt die Reaktion auf die Verklumpung zu spät, sind die Partikel bereits verwachsen und lassen sich nicht mehr oder nur unter Zerschneiden voneinander trennen.

Bei den Synthesen in 2008 wurde der Emulgator bereits beim ersten Auftauchen von Agglomeraten am Glasstab dazu gegeben. Ab 2009 wurde dann länger mit der Zugabe gewartet, bis eine Phasenseparation, die in der Regel mit einer Volumenabnahme verbunden war, erkennbar war.

Tendenziell sollten am Ende der Synthese locker zusammengeballte Agglomerate oben auf einer trüben Suspension schwimmen. Werden diese Agglomerate getrocknet, können sie sehr leicht zwischen den Fingerspitzen zerrieben werden. Zeigen sich hingegen sehr große Agglomerate, die sich nicht zerreiben lassen, kann damit gerechnet werden, dass beim Sieben sehr viel Verwurf entstehen wird und viele der gesiebten Partikel Defekte zeigen werden.

Die meisten Chargen ließen sich nur schwer durch das feinmaschige Netz sieben. Das heißt, dass das Sieb immer wieder von Ablagerungen befreit werden musste. Die Ablagerungen wurden anschließend erneut aufgeschlämmt und wieder durch das Sieb zu spülen versucht. Dieser Wechsel aus Sieben und erneutem Aufschlämmen geschah so lange, bis schließlich kein Material mehr durch die Maschen ging. Bei einigen Chargen, wie beispielsweise „KSP100210_B1“ traten dabei sehr große Verluste an Material auf.

Synthese und Charakterisierung von PS/DVB-Partikeln

Tabelle 6-11: Beschaffenheit der hergestellten PS/DVB-Chargen; Ergebnisse aus den Messdaten vom Gerät „JEM-3010 UHR“ sind grau hinterlegt.

Polymercharge Saatlatex	Syntheseparameter	d_p REM / μm	Zeitpunkt der Reaktion auf den Trommsdorff-Effekt (nach Synthesebeginn)	Beschaffenheit	Siebcharakter
KSP100510_B1 KSSL050508_D2	d _p Saatlatex: Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,27 μm 100% 96%	5,50 143 min	gute Phasentrennung viel Polymer schwimmt oben Konsistenz wie Sand	Rohcharge nicht gesiebt
KSP050509_B1 KSSL050508_D2	d _p Saatlatex: Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,27 μm 100% 99%	5,34 259 min	mäßige Phasentrennung wenig Polymer schwimmt oben Phase klebt nicht Polymer erscheint gelb	70 μm: kein Rückstand 20 μm: wenig Rückstand
KSP140610_B1 KSSL050508_D2	d _p Saatlatex: Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,27 μm 100% 100%	5,17 280 min	gute Phasentrennung viel Polymer schwimmt oben klebt nicht	Rohcharge nicht gesiebt
KSP171207_B1 S260401-3	d _p Saatlatex: Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,00 μm 98% 100%	4,61 220 min	gute Phasentrennung viel Polymer schwimmt oben Phase klebt nicht	70 μm: kein Rückstand 20 μm: wenig Rückstand
KSP080210_B1 KSSL050508_D2	d _p Saatlatex: Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,27 μm 60% 100%	4,55 145 min zuvor Volumenabnahme	gute Phasentrennung viel Polymer schwimmt oben Phase klebt nicht	70 μm: kaum Rückstand 20 μm: kaum Rückstand
KSP040308_D2 S260401-3	d _p Saatlatex: Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,00 μm 100% 100%	4,47 4,30 152 min	nicht notiert	extrem staubig 70 μm: sehr viel Rückstand 20 μm: sehr viel Rückstand lässt sich schlecht sieben
KSP101207_B1 S260401-3	d _p Saatlatex: Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,00 μm 83% 100%	4,46 165 min	mäßige Phasentrennung Phase klebt nicht Konsistenz krümelig	70 μm: wenig Rückstand 20 μm: wenig Rückstand
KSP300108_B0,5 S260401-3	d _p Saatlatex: Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,00 μm 100% 100%	4,37 220 min	mäßige Phasentrennung viel Polymer schwimmt oben Phase klebt etwas Konsistenz wie Sand	70 μm: kaum Rückstand 20 μm: viel Rückstand lässt sich schlecht sieben
KSP100510_C1* KSSL050508_D2	d _p Saatlatex: Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,27 μm 100% 192%	4,20 Zugabe nach 413 min obwohl das Volumen unverändert blieb	mäßige Phasentrennung viel Polymer schwimmt oben Konsistenz wie Sand	Rohcharge nicht gesiebt
KSP220108_B0,5 S260401-3	d _p Saatlatex: Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,00 μm 75% 100%	4,19 205 min zuvor Entfärbung der Suspension	gute Phasentrennung viel Polymer schwimmt oben Phase klebt nicht Feinkörnige Konsistenz	70 μm: wenig Rückstand 20 μm: viel Rückstand lässt sich schlecht sieben

Synthese und Charakterisierung von PS/DVB-Partikeln

Tabelle 6-11 (Fortsetzung): Beschaffenheit der hergestellten PS/DVB-Chargen; Ergebnisse aus den Messdaten vom Gerät „JEM-3010 UHR“ sind grau hinterlegt.

Polymercharge Saatlatex	Syntheseparameter		d_p REM / μm	Zeitpunkt der Reaktion auf den Trommsdorff-Effekt (nach Synthesebeginn)	Beschaffenheit	Siebcharakter
KSP050509_C1 S260401-3	d _p Saatlatex: Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,00 μm 100% 146%	3,94	224 min	mäßige Phasentrennung wenig Polymer schwimmt oben	70 μm: viel Rückstand lässt sich schlecht sieben 20 μm: viel Rückstand lässt sich schlecht sieben
KSP150108_C0,5 S260401-3	d _p Saatlatex: Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,00 μm 50% 100%	3,90	139 min	gute Phasentrennung viel Polymer schwimmt oben Phase klebt nicht	70 μm: kaum Rückstand 20 μm: wenig Rückstand
KSP220108_C0,5 S260401-3	d _p Saatlatex: Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,00 μm 50% 100%	3,78	127 min	gute Phasentrennung viel Polymer schwimmt oben Phase klebt etwas	70 μm: kaum Rückstand 20 μm: kaum Rückstand
KSP220409_B1 S050127.Cpc	d _p Saatlatex: Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	0,85 μm 100% 100%	3,60	252 min	gute Phasentrennung viel Polymer schwimmt oben Phase klebt nicht feinkörnige Konsistenz	70 μm: kaum Rückstand 20 μm: wenig Rückstand lässt sich schwer sieben staubt sehr stark
KSP220409_C1 S050127.Cpc	d _p Saatlatex: Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	0,85 μm 100% 145%	3,24	207 min zuvor Volumenzunahme	Phase klebt nicht feinkörnige Konsistenz	70 μm: viel Rückstand 20 μm: wenig Rückstand lässt sich schlecht sieben
KSP280409_C1 KSSL020708_A2	d _p Saatlatex: Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	0,68 μm 100% 100%	2,97	303 min	gute Phasentrennung viel Polymer schwimmt oben Phase klebt etwas feinkörnige Konsistenz	70 μm: wenig Rückstand lässt sich schlecht sieben 20 μm: viel Rückstand lässt sich schlecht sieben
KSP040308_A2 S260401-3	d _p Saatlatex: Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,00 μm 100% 400%	2,92 2,97	196 min	Phase klebt	70 μm: kaum Rückstand 20 μm: kaum Rückstand Partikel sind zerbrochen
KSP150108_B0,5 S260401-3	d _p Saatlatex: Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,00 μm 25% 100%	2,87 3,10	keine Zugabe erfolgt, da nach 204 min noch keine Agglomerate sichtbar	nicht notiert	70 μm: kein Rückstand 20 μm: kaum Rückstand
KSP100210_B1 KSSL040209_A2	d _p Saatlatex: Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	0,58 μm 100% 100%	2,69	259 min zuvor Volumenabnahme	gute Phasentrennung viel Polymer schwimmt oben	70 μm: viel Rückstand 20 μm: sehr viel Rückstand lässt sich schlecht sieben
KSP030609_C1 KSSL020708_A2	d _p Saatlatex: Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	0,68 μm 100% 155%	2,56	271 min zuvor Volumenabnahme	mäßige Phasentrennung wenig Polymer schwimmt oben	70 μm: viel Rückstand 20 μm: wenig Rückstand lässt sich schlecht sieben

Synthese und Charakterisierung von PS/DVB-Partikeln

Tabelle 6-11 (Fortsetzung): Beschaffenheit der hergestellten PS/DVB-Chargen; Ergebnisse aus den Messdaten vom Gerät „JEM-3010 UHR“ sind grau hinterlegt.

Polymercharge Saatlatex	Syntheseparameter		$d_{p\text{ REM}}$ / μm	Zeitpunkt der Reaktion auf den Trommsdorff-Effekt (nach Synthesebeginn)	Beschaffenheit	Siebcharakter
KSP150210_B1 KSSL040209_A2	$d_{p\text{ Saatlatex}}$: Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	0,58 μm 100% 188%	2,30	240 min zuvor Volumenabnahme	mäßige Phasentrennung wenig Polymer schwimmt oben Phase klebt nicht	70 μm : kaum Rückstand 20 μm : wenig Rückstand lässt sich schlecht sieben
KSP280409_B1 KSSL010708_B2	$d_{p\text{ Saatlatex}}$: Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	0,52 μm 100% 100%	2,28	313 min	gute Phasentrennung viel Polymer schwimmt oben feinkörnige Konsistenz	70 μm : kaum Rückstand 20 μm : wenig Rückstand lässt sich schlecht sieben
KSP100210_C1 KSSL160209_A2	$d_{p\text{ Saatlatex}}$: Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	0,48 μm 100% 98%	2,10	259 min zuvor Volumenabnahme	gute Phasentrennung viel Polymer schwimmt oben Phase klebt nicht	70 μm : kaum Rückstand 20 μm : viel Rückstand lässt sich schlecht sieben
KSP030609_B1 KSSL010708_B2	$d_{p\text{ Saatlatex}}$: Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	0,52 μm 100% 155%	2,08	270 min zuvor Volumenabnahme	mäßige Phasentrennung viel Polymer schwimmt oben Phase klebt nicht Polymer erscheint gelb	70 μm : kein Rückstand 20 μm : kaum Rückstand lässt sich schlecht sieben
KSP300108_C0,5 S260401-3	$d_{p\text{ Saatlatex}}$: Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,00 μm 10% 100%	1,98 2,10	136 min	sehr wenig Material Phase klebt Bildung von harten Kugeln	70 μm : viel Rückstand 20 μm : wenig Rückstand Partikel sind zerbrochen
KSP150210_C1 KSSL160209_A2	$d_{p\text{ Saatlatex}}$: Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	0,48 μm 100% 192%	1,71	486 min	gute Phasentrennung viel Polymer schwimmt oben feinkörnige Konsistenz	70 μm : wenig Rückstand lässt sich schlecht sieben 20 μm : viel Rückstand lässt sich schlecht sieben
KSP080210_C1 KSSL050508_B2	$d_{p\text{ Saatlatex}}$: Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,27 μm 20% 100%	nicht bestimmbar	294 min zuvor Volumenabnahme	sehr wenig Material kein Polymer schwimmt oben Phase klebt Bildung von harten Kugeln Polymer erscheint gelb	Partikel sind zerbrochen

Bezüglich des gewählten Zeitpunktes der Emulgatorzugabe lassen sich hinsichtlich der drei verschiedenen Syntheserouten keine Trends erkennen. Da die Synthese nicht automatisierbar ist, entspricht dieses Ergebnis allerdings den Erwartungen. Schon Synthesen mit sehr ähnlichen Parametereinstellungen zeigen bezüglich der Zugabezeiten starke Abweichungen untereinander. Abbildung 6-55 zeigt dies anhand derjenigen Synthesen, bei denen unter Verwendung des Saatlatex „S260401-3“ die Menge an organischer Phase variiert wurde.

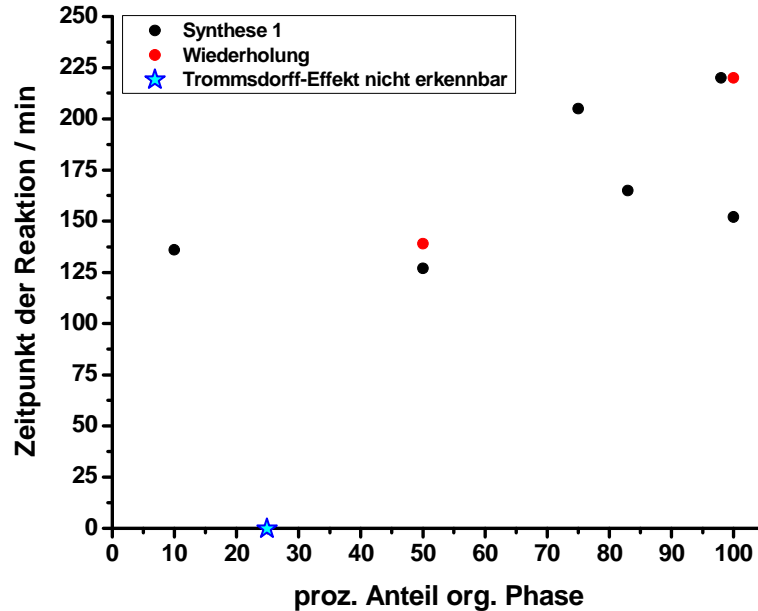


Abbildung 6-55: Zeitpunkt der Reaktion auf den *Trommsdorff*-Effekt für die Variation der Menge an organischer Phase für die Synthesen mit dem Saatlatex „S260401-3“.

Zum Vergleich zeigt Abb. 6-56 die Synthesen, die mit verschiedenen großen Saatlatices durchgeführt wurden.

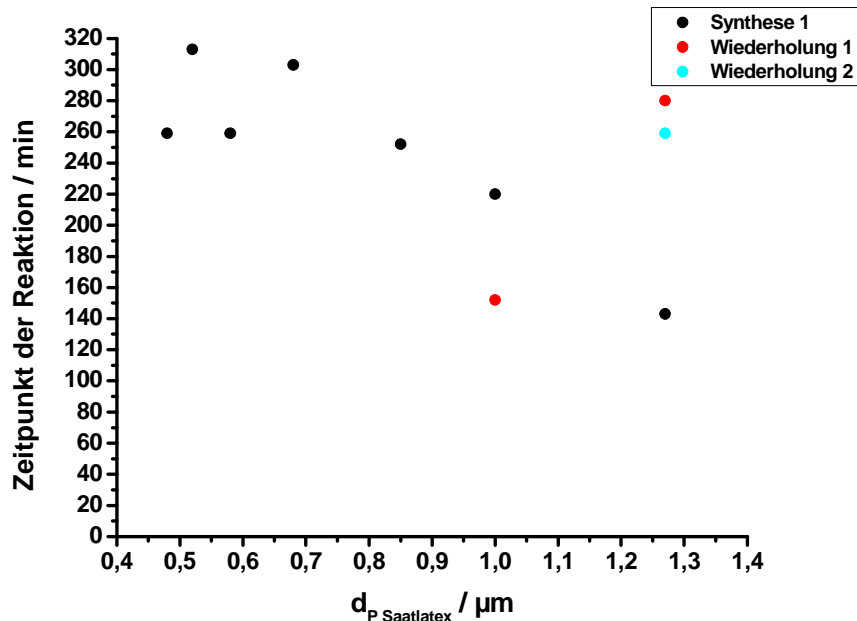


Abbildung 6-56: Zeitpunkt der Reaktion auf den *Trommsdorff*-Effekt für die Variation der Durchmesser der verwendeten Saatlatices.

Für die drei mit Saatlatax „KSSL050508_D2“ (1,27 µm) durchgeführten Synthesen in Abbildung 6-56 ergeben sich beispielsweise Werte von 143 Minuten für die Synthese von „KSP100510_B1“, 280 Minuten für die Synthese von „KSP140610_B1“ und 259 Minuten bei der Herstellung von „KSP050509_B1“. Dies verdeutlicht noch einmal, wie wichtig die ständige Kontrolle der ablaufenden Synthese durch die ausführende Person ist.

Die Beschaffenheit der Rohpolymere kann sich von Charge zu Charge deutlich unterscheiden. Üblicherweise entstehen Phasen, deren Konsistenz entweder der von feinem Mehl entspricht oder die mehr oder weniger körnig ist. Die mehligen Phasen stauben stark und zeigen bei Bewegung ein fließendes, einer Flüssigkeit ähnliches Verhalten.

Grundlegende Unterschiede hinsichtlich der Qualität konnten nicht beobachtet werden. Aber wenn sich die körnigen Phasen nicht zwischen den Fingern zerreiben lassen, deutet dies auf das Bestehen von verwachsenen Agglomeraten hin, was dann entweder zu viel Verwurf beim Sieben oder zum vermehrten Auftreten von zerbrochenen Partikeln führt.

Bei den Chargen mit extremen Variationen bei der Synthese treten jedoch auch ganz andere Erscheinungsbilder auf:

- „KSP300108_C0,5“ mit nur 10% organischer Phase zeigte neben sehr feinem, klebrigem Material sehr harte, im Durchmesser mehrere Millimeter große Kugeln, die vermutlich aus nicht abreagiertem Polystyrol bestehen.
- „KSP080210_C1“ mit nur 20% organischer Phase zeigte ebenfalls große, harte Kugeln, die sich vom restlichen Material unterscheiden. Dieses erschien in Form großer Polymeragglomerate (s. Abb. 6-7), die sich mit etwas Druck zerreiben ließen. Außerdem sah die Suspension während der Synthese gelb aus.
- „KSP040308_A2“ klebte nach der Synthese sehr stark am Rührer, was vermutlich ebenfalls am hohen unvernetzten Anteil an Polystyrol liegt.
- „KSP100510_B1“ hingegen erschien trotz des Auftretens von Sekundärpartikeln ansonsten normal und zeigt eine gute Phasentrennung.

6.6.2. Rasterelektronenmikroskop

Von jeder der hergestellten Polymerchargen wurden Aufnahmen unter dem Rasterelektronenmikroskop gemacht. Aus diesen Aufnahmen wurden die mittleren Durchmesser ermittelt und es konnte eine allgemeine Beurteilung geschehen.

Die Partikelgrößen wurden bestimmt, indem einzeln liegende Teilchen mittels des Graphik-Programmes „CorrelDRAW 12“ vermessen wurden. In der Regel geschah dies bei zweitausendfacher Vergrößerung. Dabei konnte bei einigen Proben nur auf sehr wenige Partikel, die entsprechend günstig lagen, zurückgegriffen werden. Die am häufigsten auftretende Partikelgröße wurde als Maß genommen. Dabei wurden Sekundärpartikel nicht in die Berechnung mit einbezogen. Alle Partikel, die nicht mehr als 5% von der häufigsten Größe abwichen, wurden in die Ermittlung des mittleren Durchmessers mit einbezogen. Die so erhaltenen Werte und der Anteil in der gesamten Charge wurden bereits tabellarisch in den Teilabschnitten über die Synthesestrategien angegeben. Da bei der Auszählung Partikel mit

großer Abweichung zum mittleren Partikeldurchmesser zu einem größeren Prozentsatz erfasst wurden, liegen die wahren Verteilungswerte allerdings näher bei 100% als in den Tabellen 6-5, 6-8 und 6-10 angegeben. Generell dürfen die ermittelten Werte nicht als absolut, sondern nur vergleichend betrachtet werden.

Für die Chargen, die in 2007 und 2008 hergestellt und untersucht wurden, muss außerdem beachtet werden, dass die Ergebnisse aus Aufnahmen eines Rasterelektronenmikroskopes mit geringerer Auflösung ermittelt wurden, wie unter Abschnitt 6.2 beschrieben.

Im Folgenden sollen beispielhaft für einige der untersuchten Polymerchargen die ermittelten Größenverteilungen dargestellt werden.

Für die Charge „KSP150210_C1“ wurden mehr als 400 Partikel ausgezählt. Bei der Auftragung der dabei erhaltenen Partikeldurchmesser in Abbildung 6-57 ergibt sich eine Verteilung mit einem ausgeprägten, schmalen Maximum. Einzelne Partikel mit abweichenden Durchmessern verteilen sich allerdings über einen sehr breiten Bereich, so dass sich ein Verhältnis von 1/2,7 für den Partikel mit dem kleinsten Durchmesser zu dem mit größten dem ergibt.

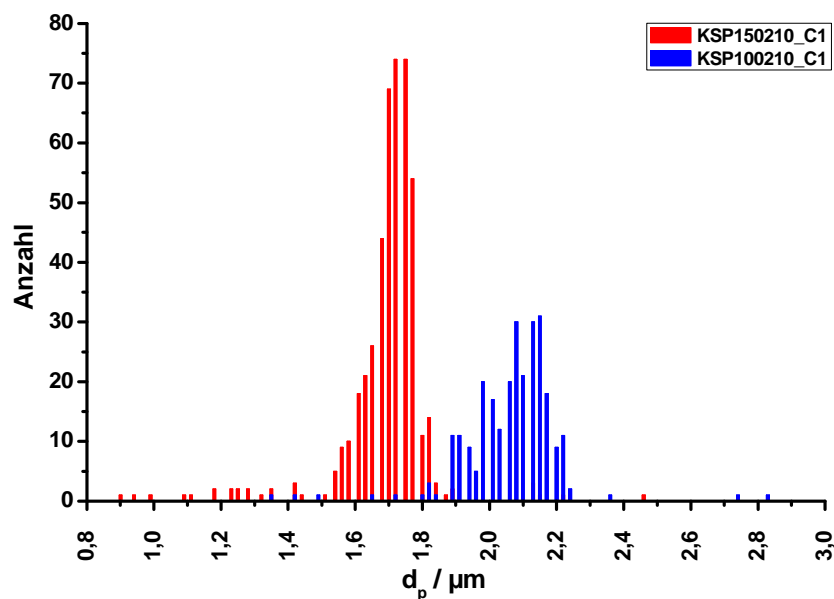


Abbildung 6-57: Größenverteilungen der gesiebten Chargen „KSP150210_C1“ (462 Partikel) und „KSP100210_C1“ (270 Partikel).

Im Vergleich zu „KSP150210_C1“ kann die Größenverteilung von „KSP100210_C1“ betrachtet werden, da beide Chargen aus demselben Saatlatex hergestellt worden sind. Für das gesiebte Polymer „KSP100210_C1“ zeigt sich zwar kein so deutliches Maximum wie für „KSP150210_C1“, aber die Verteilung ist ähnlich breit. Und auch hier treten einzelne Partikel auf, deren Durchmesser sich deutlich von denen der Mehrheit unterscheiden. Für das Verhältnis vom kleinsten zum größten erfassten Partikel ergibt sich hier 1/1,8. Der Anteil der Partikel um den mittleren Bereich wurde für „KSP150210_C1“ zu 82% ermittelt und lag für „KSP100210_C1“ bei 84%. Auch diese Übereinstimmung spricht dafür, dass die insgesamt breite Verteilung durch den Saatlatex hervorgerufen wird.

Das Verhältnis vom größten zum kleinsten Partikel bei der gesiebten Polymercharge „KSP150210_B1“ liegt mit 1/1,3 unter denen der beiden bisher betrachteten Chargen. Die

Verteilung der Partikeldurchmesser in Abbildung 6-58 zeigt allerdings ein ähnlich breites Maximum. Mit 91% liegen hier jedoch mehr Partikel im gewünschten Bereich vor.

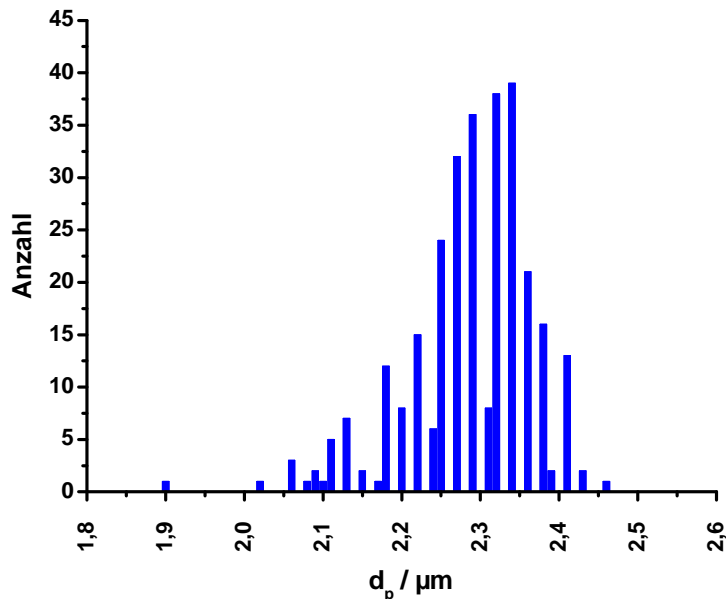


Abbildung 6-58: Größenverteilung der gesiebten Charge „KSP150210_B1“ (297 Partikel).

Anders verhält es sich bei „KSP050509_B1“. Nur 65% der Partikel liegen um den Mittelwert herum. Das zeigt sich in einem deutlich breiteren Maximum (s. Abb. 6-59). Zwar treten auch hier nur einzelne Partikel mit deutlich abweichender Größe auf, da jedoch mit einer Zahl von 85 insgesamt nur wenige Partikel ausgezählt wurden, fallen diejenigen mit abweichender Größe viel stärker ins Gewicht.

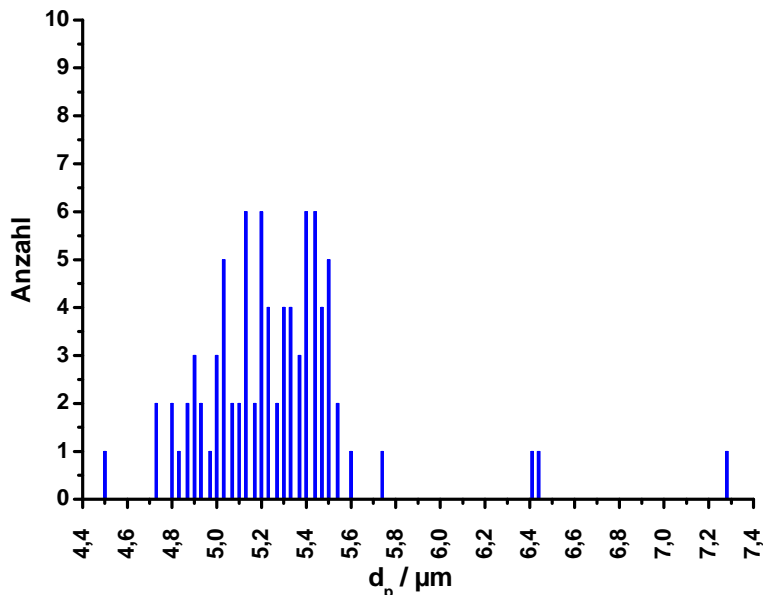


Abbildung 6-59: Größenverteilung der gesiebten Charge „KSP0500509_B1“ (85 Partikel).

Neben der Partikelgröße und der Größenverteilung bietet die Betrachtung unter dem Rasterelektronenmikroskop vor allem Einblicke in die Qualität der Polymerchargen. Das Auftreten von Sekundärpartikeln, von zerbrochenen oder beschädigten Partikeln sowie von Agglomeraten und die Partikelbeschaffenheit an sich sind wichtige Kriterien für die Güte

einer Charge. Im Folgenden werden anhand der Abbildungen 6-60 bis 6-64 einige Beispiele dafür gezeigt.

- **Auftreten von Sekundärpartikeln**

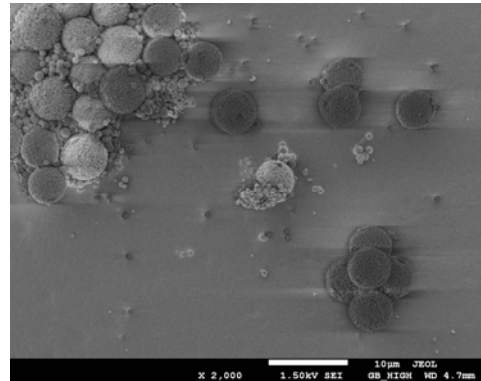
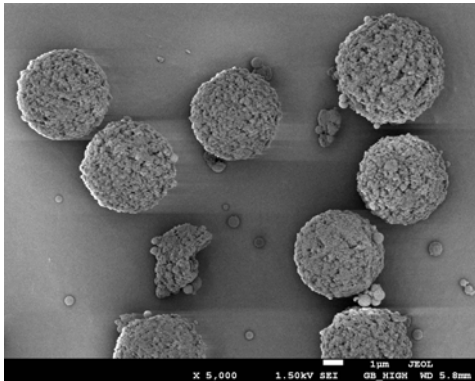


Abbildung 6-60: Sekundärpartikel bei den Chargen „KSP080210_B1“ (links, 5.000fache Vergrößerung) und „KSP140610_B1“ (rechts, 2.000fache Vergrößerung).

- **zerbrochene Partikel**

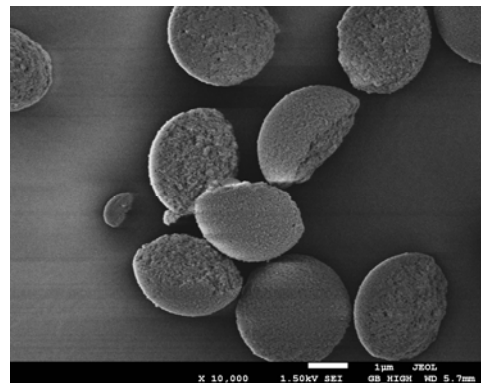
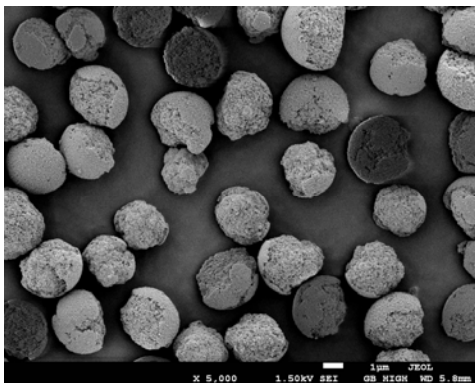


Abbildung 6-61: Zerbrochene Partikel bei den Chargen „KSP080210_C1“ (links, 5.000fache Vergrößerung) und „KSP040308_A2“ (rechts, 10.000fache Vergrößerung).

- **beschädigte Partikel**

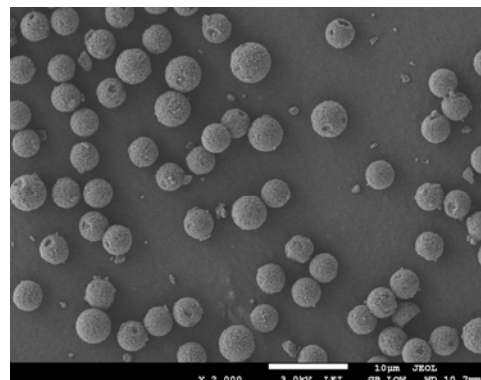
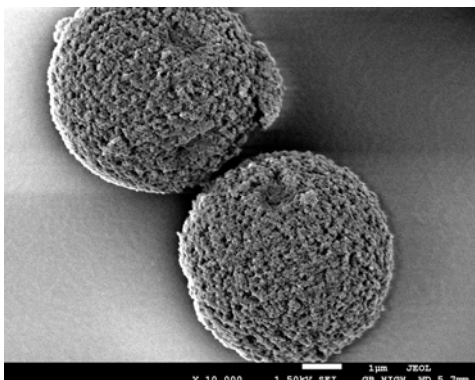


Abbildung 6-62: Beschädigte Partikel der Chargen „KSP050509_B1“ (links, 10.000fache Vergrößerung) und „KSP220409_B1“ (rechts; nach der Funktionalisierung, 2.000fache Vergrößerung).

- **Agglomerate**

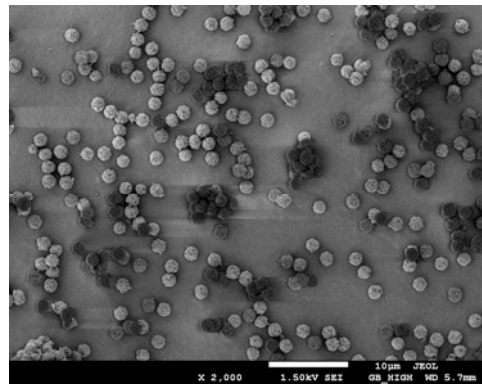
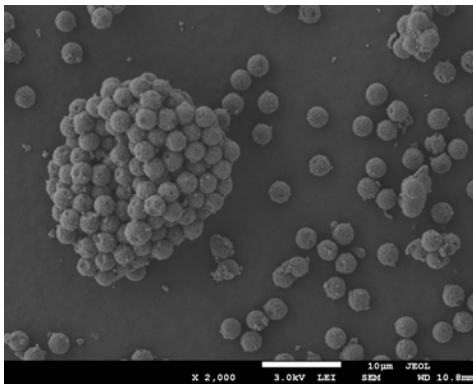


Abbildung 6-63: Auftreten von Agglomeraten bei den Chargen „KSP100210_B1“ (links, nach der Funktionalisierung; 2.000fache Vergrößerung) und „KSP150210_C1“ (rechts, 2.000fache Vergrößerung).

- **Oberflächenstruktur**

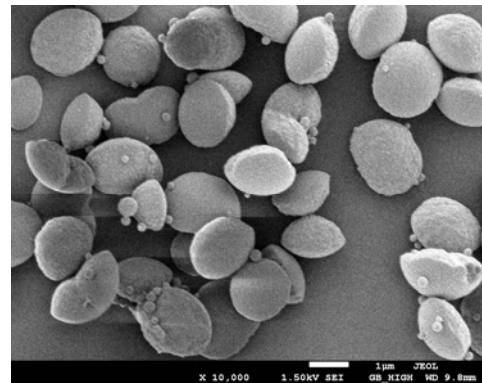
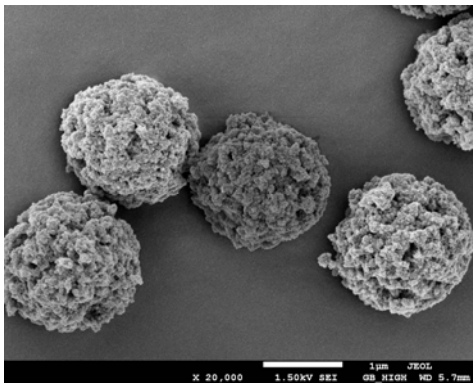


Abbildung 6-64: raue Oberfläche bei der Charge „KSP150210_C1“ (links, 20.000fache Vergrößerung) und glatte Oberfläche bei „KSP300108_C0,5“ (rechts, 10.000fache Vergrößerung).

6.7. Untersuchung der PS/DVB-Chargen mittels inverser SEC

Einige der hergestellten Polymerchargen wurden mittels inverser Größenausschlusschromatographie auf ihre Porosität hin untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse werden in diesem Abschnitt vorgestellt.

Zunächst wird eine Übersicht über die gemessenen Werte gegeben. Anschließend wird auf die Porosität in Bezug auf die drei unterschiedlichen Synthesemethoden eingegangen, wobei einzelne Messungen besonders hervorgehoben werden.

Um die größenausschlusschromatographischen Messungen durchführen zu können, wurden die Polymerchargen wie in Abschnitt 11.4.8 beschrieben in Säulenkörper der Dimension 4 mm Innendurchmesser und 250 mm Trennstreckenlänge gepackt und mit THF als Eluent untersucht. Als Kalibrationsstandards wurden langkettige Polystyrole und im niedermolekularen Bereich neben Toluol noch einige weitere Aromaten eingesetzt. Sie sind im Experimentalteil aufgeführt (s. Tabelle 11-2). Da es sich aus Sicherheitsgründen um mit Butylhydroxytoluol stabilisiertes THF handelte, konnten allerdings nicht immer alle

Standards gemessen werden, da es im Bereich von 150 g/mol bis 300 g/mol teilweise zu Überlagerungen der Peaks kam. Bei der Erstellung der Rückstandssummenverteilung wurden nur diejenigen Analytpeaks ausgewertet, die nicht direkt mit dem BHT-Signal überlagerten.

Wie unter Abschnitt 4.4.2 beschrieben, fand die Auswertung über die Rückstandssummenverteilung nach *I. Halász et al.* statt, so dass die Ergebnisse untereinander verglichen werden konnten.

Als Maß für die Berechnung des Porenvolumens und des Zwischenkornvolumens wurde jeweils der Standard mit der geringsten mittleren Molmasse, der noch aus den Poren ausgeschlossen wurde, verwendet. Bei einigen Phasen handelte es sich hierbei um den Standard mit einer mittleren Molmasse von 7,1 Millionen, bei einigen anderen war es der Standard mit nur 220.500 g/mol. In der Regel wurde aber derjenige mit 3,9 Millionen g/mol verwendet.

Das Säulenvolumen V_c wurde für alle Säulenkörper gleich angenommen und über den Durchmesser und die Trennstreckenlänge zu 3,14 ml berechnet. Die Masse an stationärer Phase wurde ermittelt, indem die Säule nach dem Messen mit Ethanol ausgedrückt wurde. Alle noch anhaftenden Rückstände wurden ebenfalls in das tarierte Gefäß gespült und ca. eine Woche lang bei 333 K getrocknet und anschließend ausgewogen.

Nach einem kurzen Abschnitt über die Reproduzierbarkeit anhand von Messungen, die mit mehreren Säulen des gleichen Materials durchgeführt wurden, erfolgt die Auswertung der Ergebnisse der inversen Größenausschlusschromatographie. Auf die Porosität derjenigen Polymerchargen, die *via* RP-HPLC und *via* Ionenaustauschchromatographie untersucht wurden, wird nicht in diesem Abschnitt, sondern erst in den Abschnitten 7 und 8 eingegangen, um einen direkten Bezug zu ermöglichen.

6.7.1. Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Von den drei Polymerchargen „KSP050509_B1“, „KSP280409_C1“ und „KSP040308_D2“ wurden mindestens zwei Säulen zur Untersuchung mittels inverser SEC gepackt. Von „KSP040308_D2“ konnte allerdings nur die zuerst gepackte Säule, für die das sedimentierte Material verwendet wurde, untersucht werden. Die anderen beiden Trennsäulen mit 250 mm beziehungsweise 100 mm Trennstreckenlänge wiesen zu hohe Staudrücke auf.

Bei den anderen beiden Chargen hingegen konnten alle Säulen untersucht werden, so dass im Folgenden die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse betrachtet werden kann.

In Abbildung 6-65 zeigt sich, dass die ermittelten Rückstandssummenverteilungen beider Säulen der Phase „KSP050509_B1“ nahezu deckungsgleich verlaufen. Daher wurden mit 6,03 nm (Säule 1) und 6,06 nm (Säule 2) auch quasi gleiche mittlere Porendurchmesser erhalten. Ein ähnliches Bild ergibt sich für das spezifische Porenvolumen, die spezifische Oberfläche sowie für die skelettale und die Materialdichte. Die Abweichungen liegen unterhalb von 2%. Für die später besprochenen Vergleiche wird daher nur die zweite Säule verwendet. In Tabelle 6-14 werden noch die Kenndaten beider Säulen aufgeführt; die später nicht mehr beachteten Daten werden dort kursiv dargestellt.

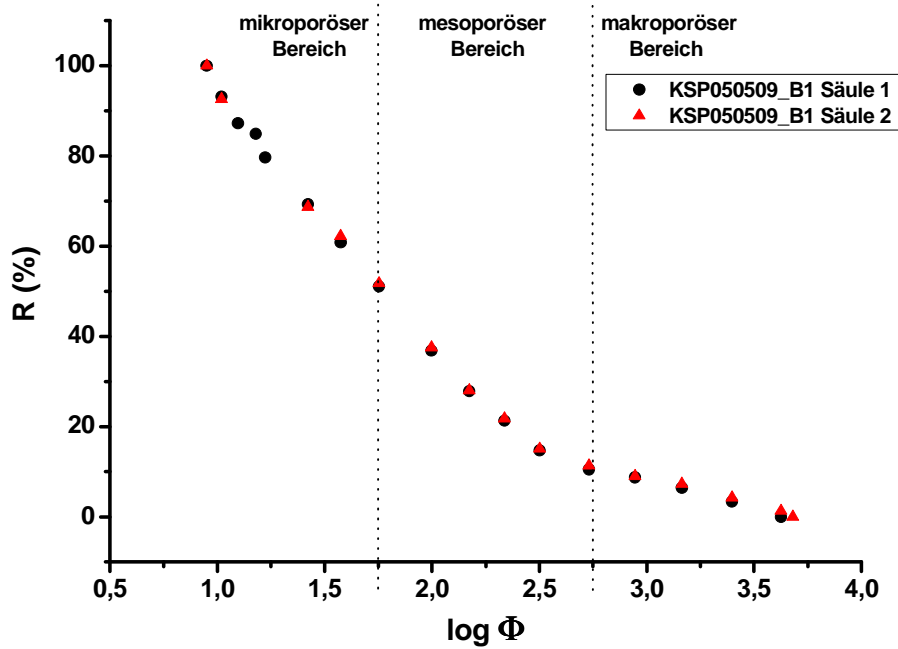


Abbildung 6-65: Vergleich der Rückstandssummenverteilungen der beiden mit dem Material „KSP050509_B1“ gepackten SEC-Säulen.

Vom Material „KSP280409_C1“ wurden drei Säulen gepackt. Die ersten beiden davon zeigen in Abbildung 6-66 wiederum quasi deckungsgleiche Rückstandssummenverteilungen. Der Verlauf der dritten Datenreihe weicht jedoch leicht ab und zeigt, dass weniger Meso- und Makroporen gefunden wurden. Während die mittleren Porendurchmesser für Säule 1 (6,06 nm) und Säule 2 (5,87 nm) nur um circa 3% voneinander abweichen, liegen die Ergebnisse der ersten und der dritten Säule (5,42 nm) ca. 11% auseinander. Dass die dritte Säule den geringsten Porendurchmesser aufweist, passt mit den Beobachtungen beim Verlauf der Rückstandssummenverteilung zusammen. Eventuell wurde das Material vor dem Packen der dritten Säule nicht mehr ausreichend homogenisiert.

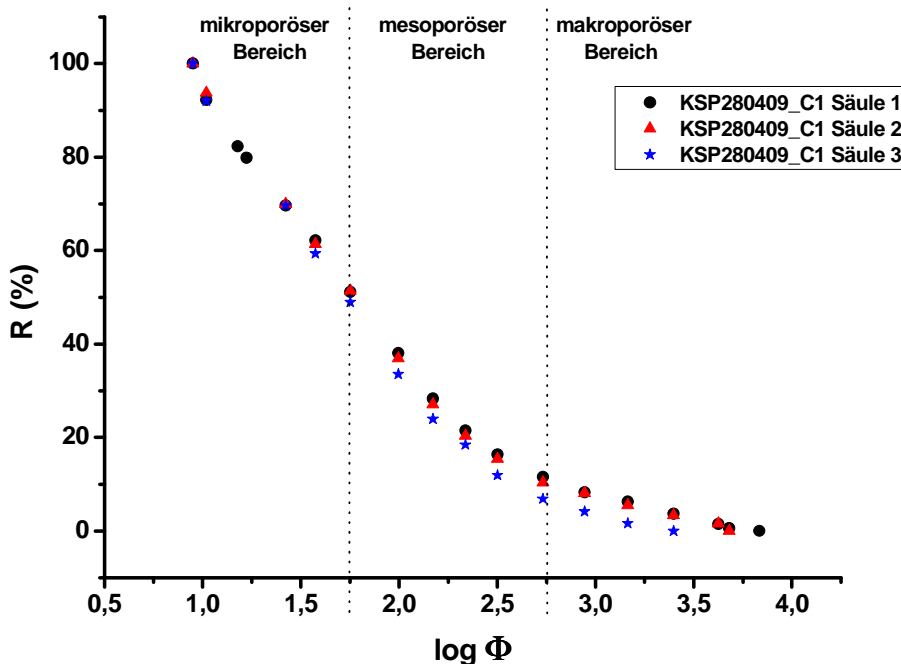


Abbildung 6-66: Vergleich der Rückstandssummenverteilungen der drei mit dem Material „KSP280409_C1“ gepackten SEC-Säulen.

Da die enthaltene Masse an Polymer für Säule 1 nicht korrekt ermittelt werden konnte, können zu den spezifischen Größen und zur Dichte keine Angaben gemacht werden. Bezüglich der experimentell zugänglichen Größen Zwischenkornvolumen und Porenvolumen passen die ersten beiden Säulen besser zueinander. Daher wird die zweite Säule für alle weiteren Vergleiche verwendet. In den Tabellen 6-13 und 6-14 werden noch die Kenndaten aller drei Säulen aufgeführt; die später nicht mehr beachteten Daten werden dort kursiv dargestellt.

Insgesamt liefert das angewendete Verfahren eine sehr gute Reproduzierbarkeit und damit eine sehr gute Vergleichbarkeit der gemessenen Ergebnisse.

6.7.2. Einfluss der Menge an organischer Phase auf die Porosität

In diesem Abschnitt werden sechs Polymerphasen mit verschiedenen Anteilen an organischer Phase untersucht:

- „KSP040308_D2“ mit 100% organischer Phase,
- „KSP101207_B1“ mit 83% organischer Phase,
- „KSP220108_B0,5“ mit 75% organischer Phase,
- „KSP150108_C0,5“ und „KSP220108_C0,5“ mit 50% organischer Phase
- „KSP150108_B0,5“ mit 25% organischer Phase

Alle Chargen wurden aus demselben Saatlatex („S260401-3“; $d_p = 1,00 \mu\text{m}$) hergestellt.

Bevor die Ergebnisse in den folgenden Abschnitten graphisch dargestellt werden, erfolgt zunächst eine Übersicht in Tabelle 6-12.

Tabelle 6-12: Ergebnisse der inversen SEC bei variabler Menge an organischer Phase; (Messungen erfolgten bei ca. 293 K); Ergebnisse aus den Messdaten vom Gerät „JEM-3010 UHR“ sind grau hinterlegt.

Charge	Anteil org. Phase	$d_{p, REM}$ / μm	Φ_{50} / nm	Masse / g	$V_{P,s}$ / (ml/g)	S_s / (m ² /g)	ρ_{Par} / (g/ml)	ρ_{Skel} / (g/ml)
KSP040308_D2 sedimentiert	100%	4,30	5,02	0,93	1,36	1081	0,43	1,05
KSP101207_B1	83%	4,46	4,24	1,03	1,18	1113	0,47	1,05
KSP220108_B0,5 sedimentiert	75%	4,19	3,86	1,02	1,20	1244	0,47	1,10
KSP150108_C0,5	50%	3,90	3,98	1,10	1,09	1095	0,49	1,06
KSP220108_C0,5	50%	3,78	3,74	1,18	1,02	1087	0,51	1,07
KSP150108_B0,5 Hohlkugeln	25%	3,10	5,14	1,12	1,15	894	0,52	1,28

In Abbildung 6-67 zeigen die Chargen mit einem geringeren Anteil an organischer Phase auch einen geringeren mittleren Porendurchmesser. Der Trend ist allerdings nicht linear, sondern nähert sich offenbar einem Wert um 3,5 nm an. Die Abnahme des mittleren Porendurchmessers mit sinkendem Anteil an Quervernetzer widerspricht den Ergebnissen von

R. Füller. Er beschreibt vielmehr eine Abnahme des mittleren Porendurchmessers bei erhöhtem Quervernetzeranteil [4].

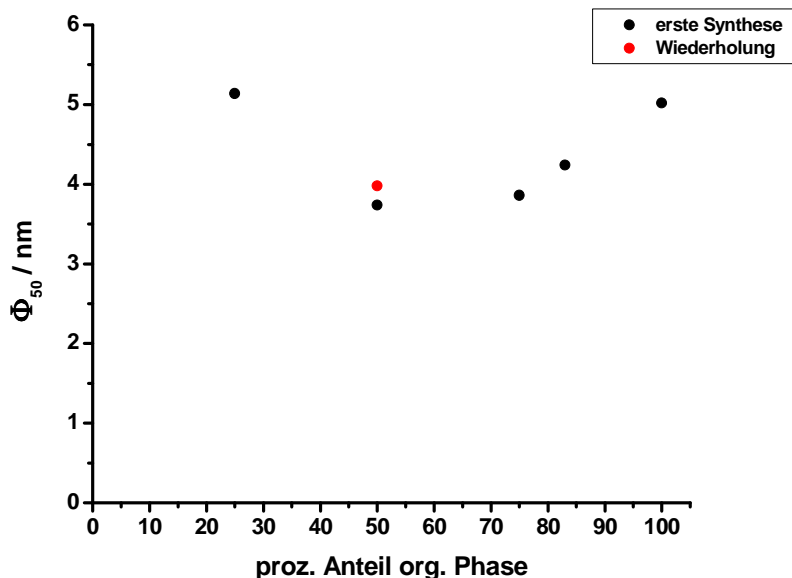


Abbildung 6-67: Vergleich der mittleren Porendurchmesser bei mit unterschiedlichen Anteilen an organischer Phase hergestellten Polymerchargen.

Die Charge „KSP150108_B0,5“ mit 25% organischer Phase verhält sich allerdings anders. Hier ist der mittlere Porendurchmesser etwas größer als der derjenigen Charge mit den höchsten Anteilen an Quervernetzer und Toluol. Da unter dem Rasterelektronenmikroskop erkennbar war, dass die Partikel aufgeplatzt und innen hohl waren, erstaunt dieses Ergebnis jedoch nicht. In Abbildung 6-68 ist der abweichende Verlauf der Kalibrationsdaten dieser Charge zu erkennen.

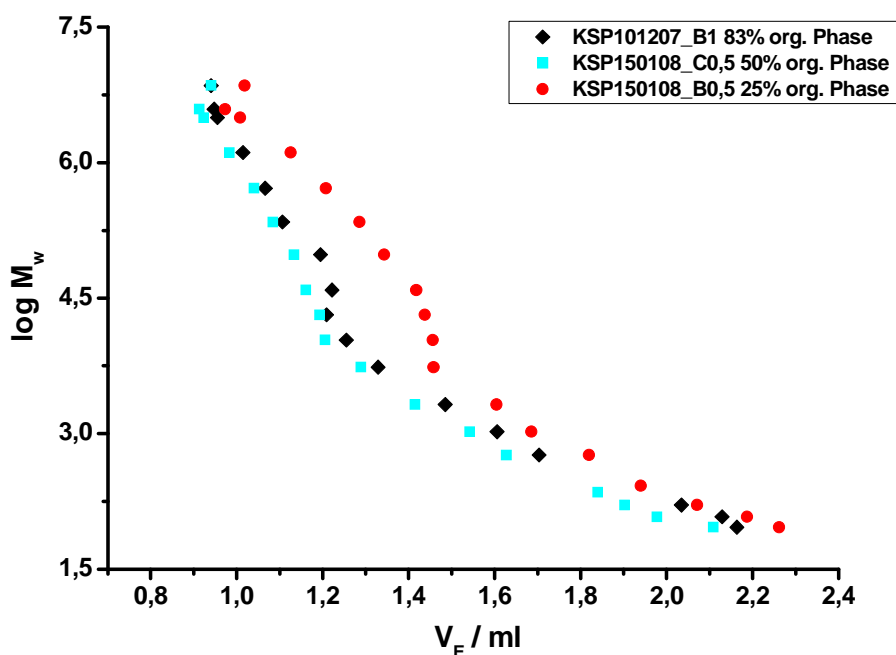


Abbildung 6-68: Ermittelte Kalibrationsdaten einiger der mit unterschiedlichen Anteilen an organischer Phase hergestellten Polymerchargen.

Der Verlauf der Messdaten zeigt jeweils im Bereich hoher Molmassen eine andere Steigung als im Bereich geringer Molmassen. Das lässt auf eine bimodale Porengrößenverteilung, wie sie beispielsweise in Abbildung 6-69 dargestellt ist, schließen.

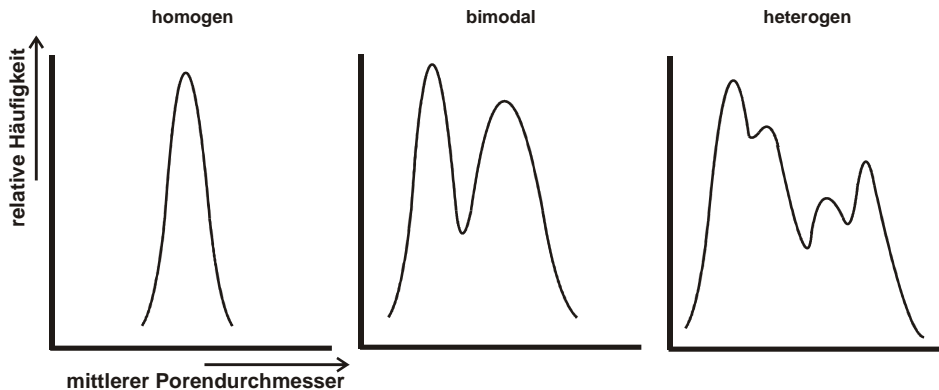


Abbildung 6-69: Verschiedene Arten der Porengrößenverteilung; nach [4].

Teilweise liegen neben dem reinen Ausschlussmechanismus offenbar noch weitere Wechselwirkungen mit der stationären Phase vor, wie der unerwartete Verlauf der Datenpunkte von „KSP220108_B0,5“ mit 75% organischer Phase zeigt (s. Abb. 6-70). Dass diese Phase eine besonders hohe spezifische Oberfläche besitzt, könnte eine Erklärung für zusätzliche Wechselwirkungen, wie beispielsweise Adsorption, sein.

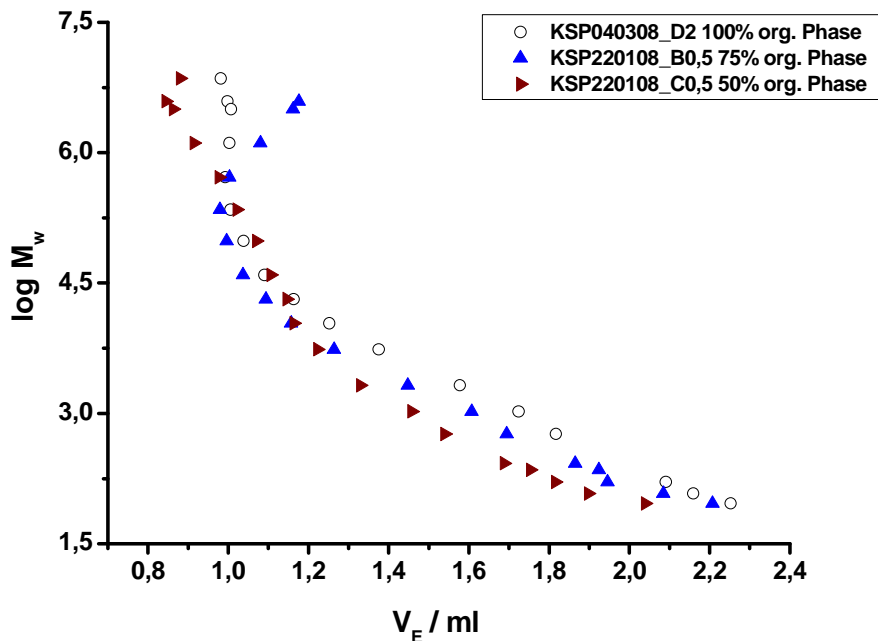


Abbildung 6-70: Ermittelte Kalibrationsdaten einiger der mit unterschiedlichen Anteilen an organischer Phase hergestellten Polymerchargen.

Für die Berechnung der mittleren Porendurchmesser wurden die Rückstandssummenverteilungen genutzt, wie sie in Abbildung 6-71 dargestellt sind. Im mikroporösen Bereich verlaufen alle Werte sehr ähnlich. Im Bereich höherer Porenradien ändert sich dann das Verhalten der einzelnen Chargen. „KSP150108_B0,5“ mit nur 25% organischer Phase weist, wie schon beschrieben, einen höheren Anteil an Meso- und Makroporen auf als die übrigen

Chargen. Bei „KSP040308_D2“ und „KSP220409_B0,5“ mit 100% und mit 75% organischer Phase liegen in diesem Größenbereich hingegen weniger Poren vor.

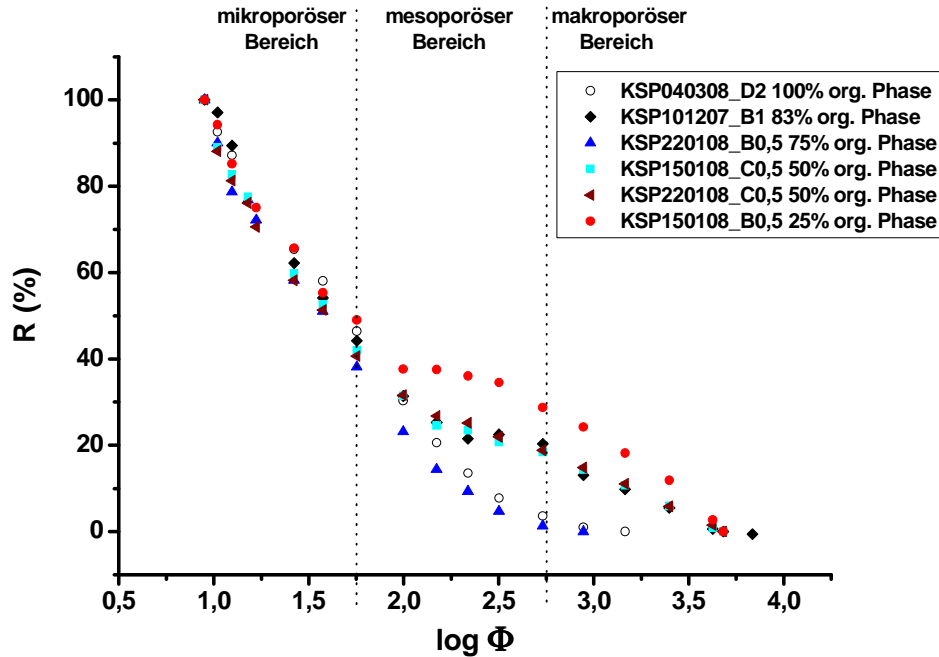


Abbildung 6-71: Rückstandssummenverteilung der mit unterschiedlichen Anteilen an organischer Phase hergestellten Polymerchargen.

Dass „KSP040308_D2“ in Abbildung 6-72 dennoch das größte spezifische Porenvolumen aufweist, ist demnach unerwartet, da dieses vor allem durch die Meso- und Makroporen bestimmt wird.

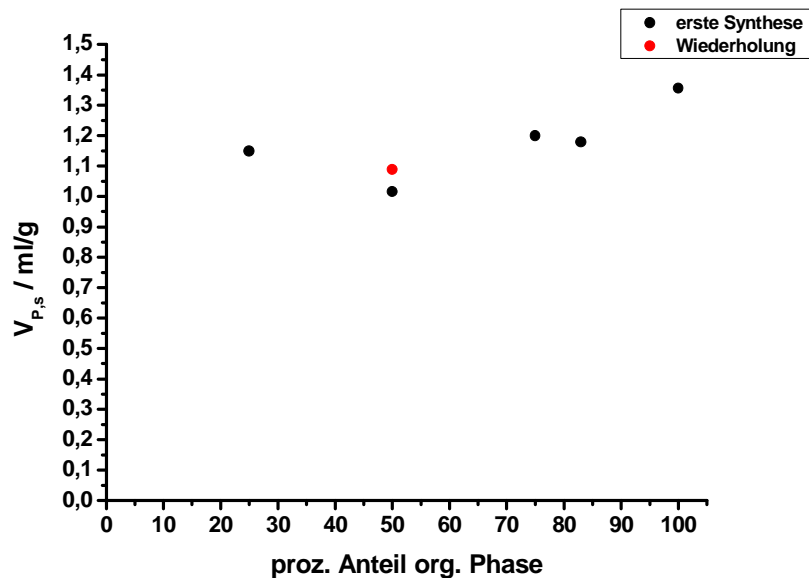


Abbildung 6-72: Vergleich der spezifischen Porenvolumina der mit unterschiedlichen Anteilen an organischer Phase hergestellten Polymerchargen.

Ähnlich wie bei den mittleren Porendurchmessern ergibt sich mit abnehmendem Anteil an organischer Phase auch ein Absinken des spezifischen Porenvolumens, wobei die Charge mit dem geringsten Anteil an organischer Phase wieder eine Ausnahme bildet. Das passt zu der

Annahme, dass die Hohlräume in den aufgeplatzten Partikeln viel Flüssigkeit aufnehmen können.

Die in Abbildung 6-73 dargestellten spezifischen Oberflächen korrelieren nicht mit dem Anteil an organischer Phase. Bis auf die Chargen mit 75% und mit 25% organischer Phase im System sind die ermittelten Werte quasi identisch. Das passt zu der Beobachtung in Abbildung 6-71, dass sich der mikroporöse Bereich, der einen großen Einfluss auf die Oberfläche hat, für die einzelnen Chargen nur wenig unterscheidet. Da die Charge mit dem geringsten Anteil an organischer Phase jedoch deutlich mehr größere Poren aufweist, wird die Oberfläche dadurch vermindert.

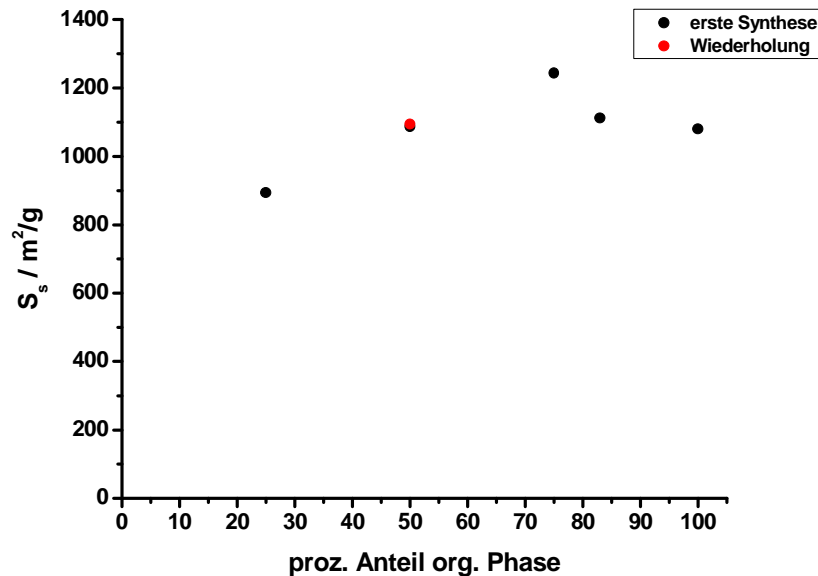


Abbildung 6-73: Vergleich der spezifischen Oberflächen der mit unterschiedlichen Anteilen an organischer Phase hergestellten Polymerchargen.

Zuletzt werden noch die Materialdichte und die skelettale Dichte in Abbildung 6-74 betrachtet.

Die Materialdichte steigt mit abnehmendem Anteil an organischer Phase an. Dies entspricht den Erwartungen, da beim Befüllen der Säulenkörper mit kleineren Partikeln die interpartikulären Zwischenräume kleiner werden sich das Zwischenkornvolumen somit anders über die Trennstrecke verteilt.

Die skelettale Dichte hingegen sollte für alle Phasen sehr ähnlich sein. *S. Schütze* beschreibt sie in ihrer Arbeit als Maß dafür, wie genau das Porenvolumen bestimmt wurde. Für Polystyrol beträgt der Literaturwert 1,05 g/ml und kann als Richtwert angenommen werden [5]. Bis auf die Charge „KSP150108_B0,5“ (25% org. Phase) liegen alle Werte im erwarteten Bereich. Die hohe Abweichung dieser Charge resultiert vermutlich aus der abweichenden Partikelform.

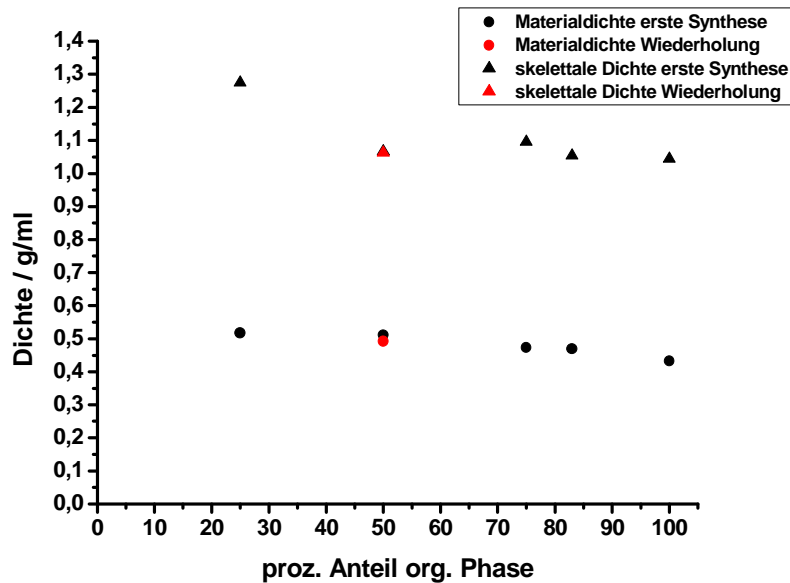


Abbildung 6-74: Vergleich der Materialdichte und der skelettalen Dichte der mit unterschiedlichen Anteilen an organischer Phase hergestellten Polymerchargen.

6.7.3. Einfluss der Menge an Saatlatex auf die Porosität

In diesem Abschnitt werden sechs Gruppen von Polymerphasen mit verschiedenen Anteilen an Saatlatex untersucht. Es werden immer die Materialien mit dem normalen Anteil und die mit dem erhöhten Anteil gegenübergestellt. Somit ergeben sich folgende Paare bzw. Gruppen:

- „KSP100210_B1“ und „KSP150210_B1“ mit 100% und 188% Saatlatex
- „KSP100210_C1“ und „KSP150210_C1“ mit 98% und 192% Saatlatex
- „KSP220409_B1“ und „KSP220409_C1“ mit 100% und 145% Saatlatex
- „KSP280409_B1“ und „KSP030609_B1“ mit 100% und 155% Saatlatex
- „KSP280409_C1“ und „KSP030609_C1“ mit 100% und 155% Saatlatex
- „KSP040308_D2“, „KSP050509_C1“ und „KSP040308_A2“ (sedimentiert) mit 100%, 146% und 400% Saatlatex.

Bei der letzten Gruppe muss beachtet werden, dass die Messungen für „KSP050509_C1“ bei 303 K durchgeführt wurden, während es bei den anderen Phasen nur ca. 293 K waren.

Wiederum erfolgt zunächst eine tabellarische Übersicht der Ergebnisse (siehe Tabelle 6-13).

Tabelle 6-13: Ergebnisse der inversen SEC bei variabler Menge an Saatlatex; Messungen erfolgten bei 303 K; kursiv markierte Ergebnisse wurden in der weiteren Auswertung nicht beachtet.

Charge	Anteil org. Phase	$d_{p,REM}$ / μm	Φ_{50} / nm	Masse / g	$V_{P,s}$ / ml/g	S_s / m^2/g	ρ_{Par} / g/ml	ρ_{Skel} / g/ml
KSP100210_B1	100	2,69	4,9	0,88	1,52	1245	0,40	1,05
KSP150210_B1	188	2,30	5,61	0,97	1,42	1009	0,42	1,03
KSP100210_C1	98	2,10	7,15	0,84	1,72	960	0,37	1,05
KSP150210_C1	192	1,71	6,11	0,87	1,48	968	0,41	1,02
KSP220409_B1	100	3,60	4,52	0,87	1,64	1447	0,38	0,97
KSP220409_C1 b	145	3,24	5,83	0,92	1,49	1022	0,40	0,98
KSP280409_C1_1	100	2,97	6,06	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>
KSP280409_C1_2			5,87	0,92	1,53	1044	0,39	0,97
KSP280409_C1_3			5,42	0,90	1,45	1072	0,40	0,95
KSP030609_C1	155	2,56	6,06	0,95	1,54	1020	0,40	1,02
KSP280409_B1	100	2,28	5,98	0,88	1,63	1088	0,38	1,02
KSP030609_B1	155	2,08	6,62	0,93	1,56	945,1	0,39	0,98
KSP040308_D2 sedimentiert; 293 K	100	4,47	5,02	0,93	1,36	1081	0,43	1,05
KSP050509_C1	146	3,94	4,52	0,96	1,42	1253	0,41	0,97
KSP040308_A2 sedimentiert; 293 K	400	2,92	3,74	1,17	1,03	1099	0,50	1,03

In Abbildung 6-75 sind jeweils die mittleren Porendurchmesser der normal synthetisierten Charge und die der Charge mit angepasster Synthese nebeneinander dargestellt.

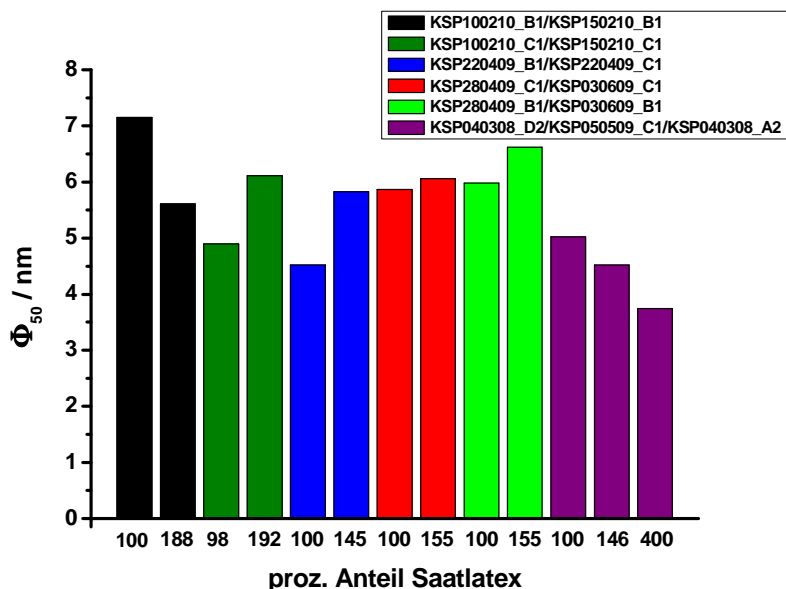


Abbildung 6-75: Vergleich der mittleren Porendurchmesser der mit unterschiedlichen Anteilen an Saatlatex hergestellten Polymerchargen.

Bezüglich der Veränderung des mittleren Porendurchmessers in Abhängigkeit von den Synthesebedingungen ergibt sich kein einheitlicher Trend. Während bei dem Polymerpaar „KSP100210_B1“/„KSP150210_B1“ und der aus drei PS/DVB-Chargen gebildeten Gruppe „KSP040308_D2“/„KSP050509_C1“/„KSP040308_A2“ die mittleren Porendurchmesser mit steigendem Saatlatexanteil in der Synthese abnehmen, erfolgt für die anderen Paare ein

Anstieg. Für „KSP280409_C1“ und „KSP030609_C1“ ist die Veränderung mit nur 3% allerdings minimal. Erwartet wurde ein einheitlicher Trend, der dem bei verminderter Zugabe an organischer Phase entsprechen sollte. Denn die Zugabe einer erhöhten Saatlatexmenge bedeutet, dass jedem Partikel weniger organische Phase zur Verfügung steht. Allerdings wirken sich neben der organischen Phase selber auch die im Saatlatex enthaltenen Polystyrolketten auf die Porosität aus, wie es *J. Seidl et al.* und *W. L. Sederel et al.* unter den Stichworten „*porous by macromolecule*“ beschreiben. Da sich die einzelnen Latices voneinander unterscheiden, reagiert also jedes System anders [115, 116].

Im Folgenden werden wieder die erhaltenen Kalibrationsdaten der Messungen dargestellt. In Abbildung 6-76 ist erkennbar, dass der Verlauf für die Polymerchargen „KSP100210_B1“, „KSP150210_B1“, „KSP220409_B1“, „KSP220409_C1“, „KSP280409_B1“ und „KSP030609_B1“ für Molmassen von 500.000 und darunterliegend sehr ähnlich ist. Nur die Ausschlussgrenzen unterscheiden sich bei den einzelnen Messungen.

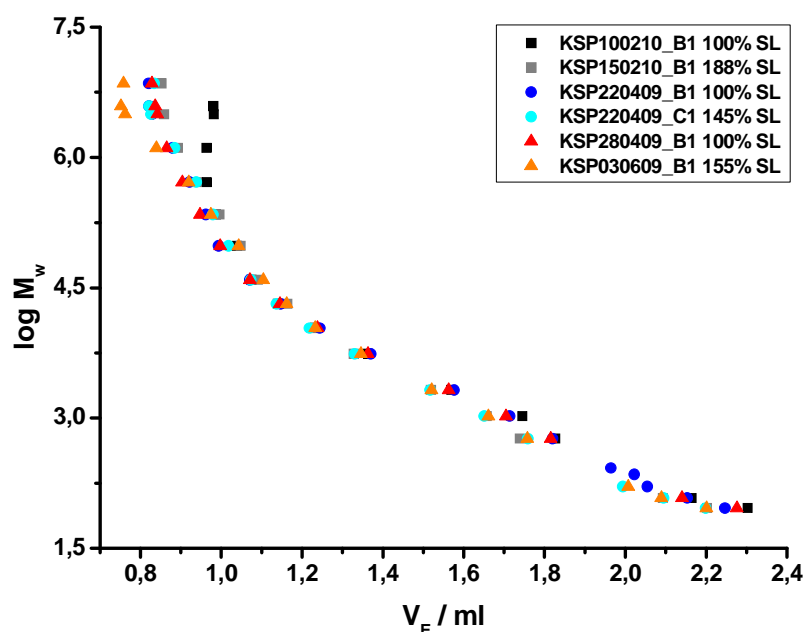


Abbildung 6-76: Ermittelte Kalibrationsdaten einiger der mit unterschiedlichen Anteilen an Saatlatex hergestellten Polymerchargen.

Die Verläufe der Daten der beiden Versuchs-Paare „KSP100210_C1“/„KSP150210_C1“ sowie „KSP280409_C1“/„KSP030609_C1“ in Abbildung 6-77 unterscheiden sich dagegen insofern, als dass das zweite Paar zu kleineren Elutionsvolumina hin verschoben ist.

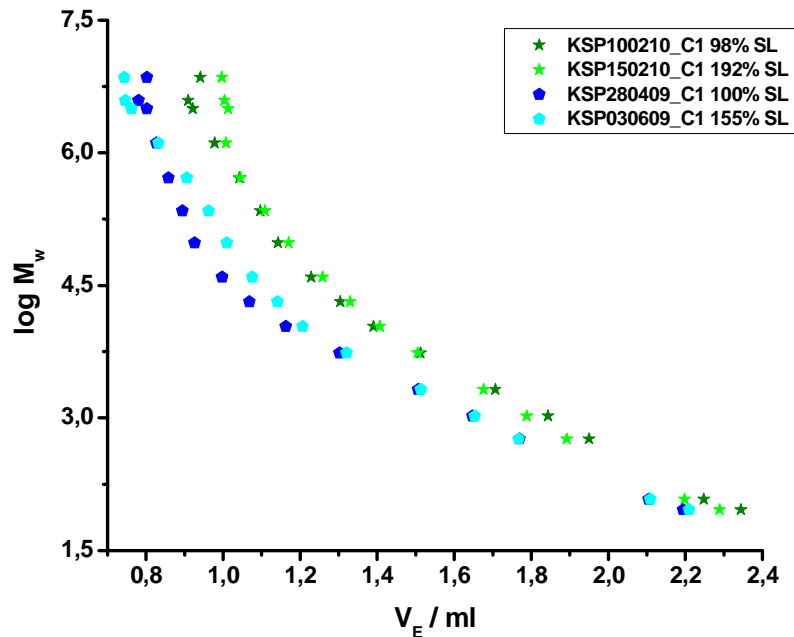


Abbildung 6-77: Ermittelte Kalibrationsdaten einiger der mit unterschiedlichen Anteilen an Saatlatex hergestellten Polymerchargen.

Für die letzte Gruppe ergibt sich in Abbildung 6-78, dass die Werte für „KSP050509_C1“ ebenfalls zu niedrigeren Elutionsvolumina hin verschoben sind, wobei dies auch durch die höhere Messtemperatur bedingt sein könnte. Auch hier unterscheiden sich die Ausschlussgrenzen.

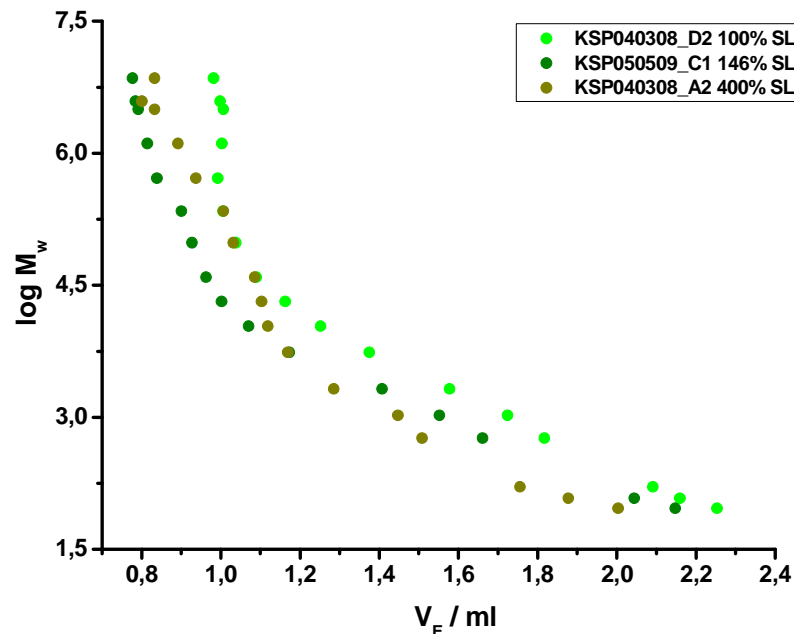


Abbildung 6-78: Ermittelte Kalibrationsdaten einiger der mit unterschiedlichen Anteilen an Saatlatex hergestellten Polymerchargen.

Beim Betrachten der Rückstandssummenverteilungen in Abbildung 6-79 zeigen sich deutliche Unterschiede im oberen mesoporösen und vor allem im makroporösen Bereich. Da die Partikel von „KSP040308_A2“ unter dem Rasterelektronenmikroskop sehr glatt aussahen, scheint es zunächst ungewöhnlich, dass gerade diese Charge offenbar einen höheren Anteil an größeren Poren hat. Da jedoch fast nur halbierte Partikel beobachtet werden konnten, wird

vermutet, dass beim Packen interpartikuläre Hohlräume in der Größenordnung von Makroporen entstanden sind, da die Berührungsfläche mit anderen Partikeln viel höher ist als es bei sphärischen Partikeln der Fall wäre.

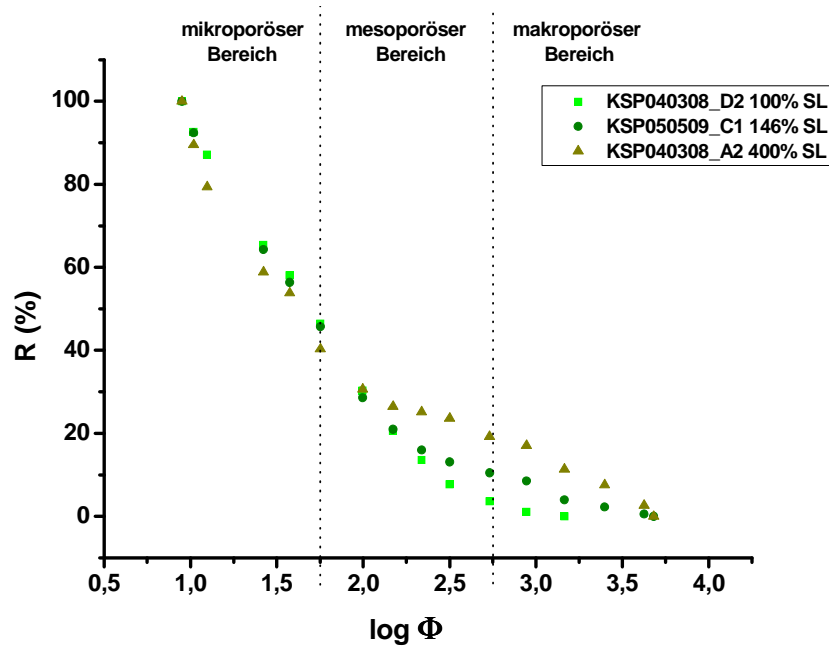


Abbildung 6-79: Rückstandssummenverteilung einiger der mit unterschiedlichen Anteilen an Saatlatex hergestellten Polymerchargen.

Der Datenverlauf im nächsten Bild ist für beide Paare recht ähnlichen, wobei der Unterschied zwischen „KSP280409_C1“ und „KSP030609_C1“ trotz der geringeren Erhöhung des Saatlatexanteils größer ist. Bei der Charge mit erhöhtem Saatlatexanteil liegen etwas mehr größere Poren vor. Bei dem anderen Paar führt der höhere Saatlatexanteil dagegen zu einer Abnahme in diesem Bereich.

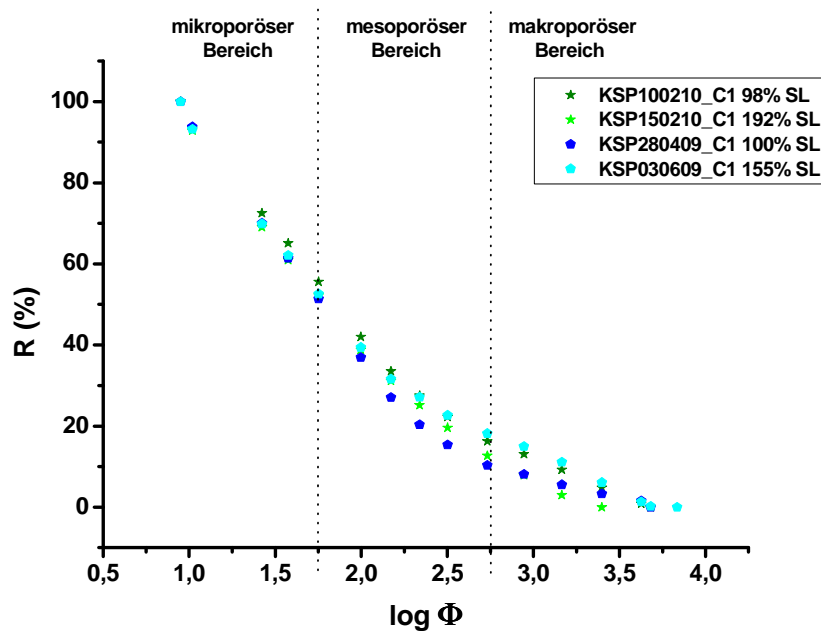


Abbildung 6-80: Rückstandssummenverteilung einiger der mit unterschiedlichen Anteilen an Saatlatex hergestellten Polymerchargen.

In der dritten Abbildung zu dieser Versuchsreihe (Abb. 6-81) sind die übrigen drei Paare aufgeführt. Im mikroporösen Bereich sind wiederum keine Unterschiede auszumachen. Während die Phasen „KSP220409_B1“ und „KSP220409_C1“ nahezu identische Verläufe zeigen, ergeben sich für die anderen beiden Paare wieder Unterschiede im meso- und makroporösen Bereich. Besonders deutlich ist die Zunahme an größeren Poren für „KSP150210_B1“.

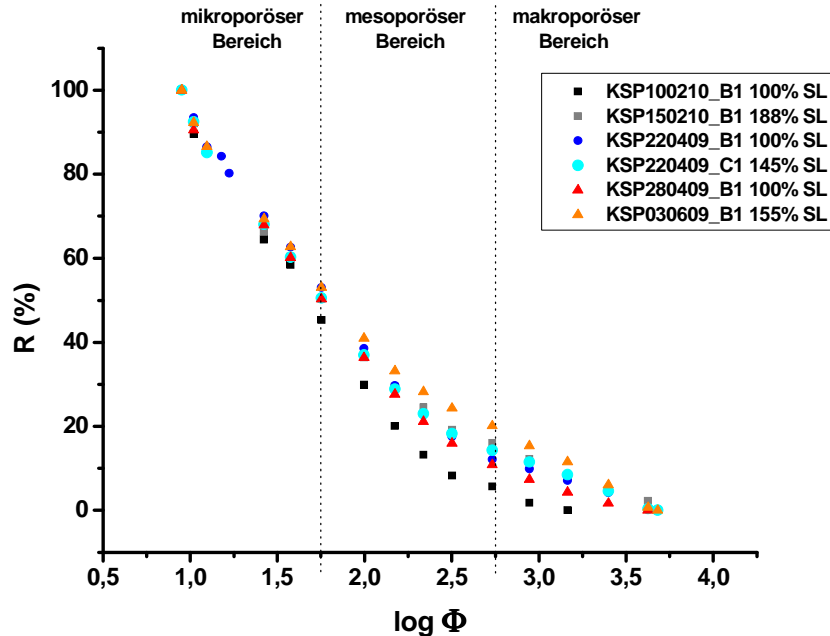


Abbildung 6-81: Rückstandssummenverteilung einiger der mit unterschiedlichen Anteilen an Saatlatex hergestellten Polymerchargen.

Das spezifische Porenvolumen nimmt bei fast allen Chargen ab, wenn die Saatlatexmenge erhöht wird, wie es in Abbildung 6-82 zu erkennen ist. Nur bei „KSP050509_C1“ (146% Saatlatex) ist eine leichte Zunahme zu beobachten. Das spezifische Porenvolumen von „KSP030609_C1“ (155% Saatlatex) ist gegenüber der Phase mit normalem Saatlatexanteil quasi unverändert.

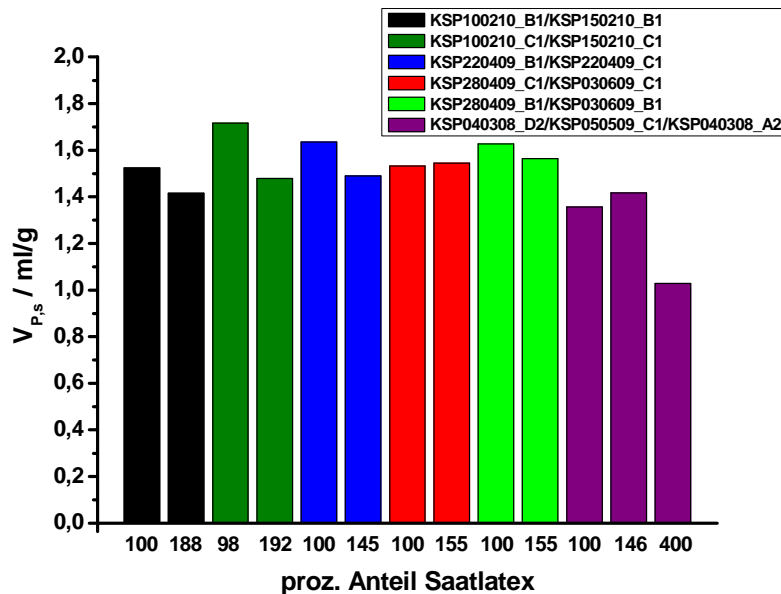


Abbildung 6-82: Vergleich der spezifischen Porenvolumina der mit unterschiedlichen Anteilen an Saatlatex hergestellten Polymerchargen.

Die Veränderungen bezüglich der spezifischen Oberfläche sind mit ca. 40% bei dem Paar „KSP220409_B1/KSP220409_C1“ sehr hoch, während sich für andere Paare nur sehr geringe Änderungen ergeben (siehe Abbildung 6-83). Interessant ist, dass von „KSP040308_D2“ (100% Saatlatex) zu „KSP050509_C1“ (146% Saatlatex) eine erkennbare Steigerung der spezifischen Oberfläche stattfindet, während die Erhöhung des Saatlatexanteils um 300% keine Veränderung hervorruft.

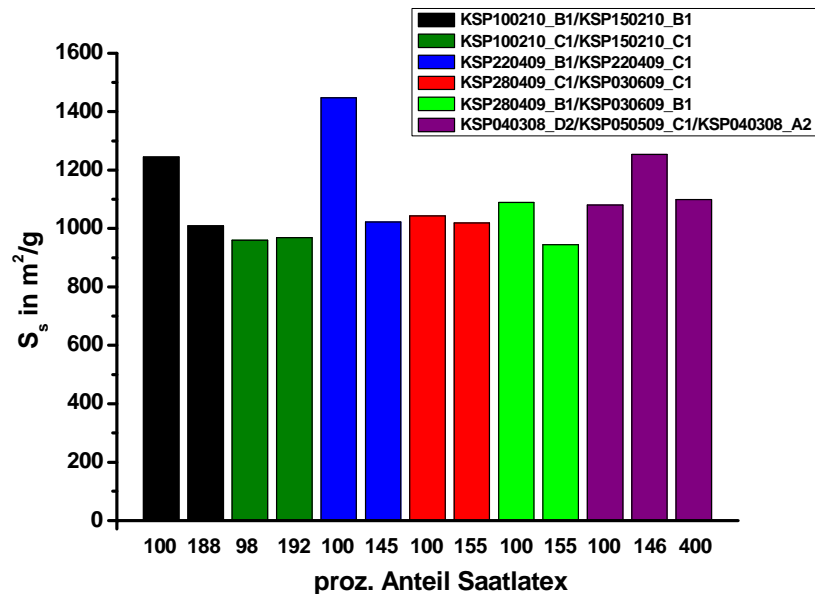


Abbildung 6-83: Vergleich der spezifischen Oberflächen der mit unterschiedlichen Anteilen an Saatlatex hergestellten Polymerchargen.

Sowohl die Materialdichte (siehe Abb. 6-84) als auch die skelettale Dichte (siehe Abb. 6-85) verändern sich nur geringfügig, wenn die Saatlatexmenge im System variiert wird. Nur „KSP040308_A2“ zeigt einen höheren Wert als alle anderen untersuchten Chargen. Dies könnte auf die Partikelform (glatte Halbkugeln) und eine damit einhergehende veränderte Struktur des Packungsbettes, die sich auf das Zwischenkornvolumen auswirkt, zurückzuführen sein.

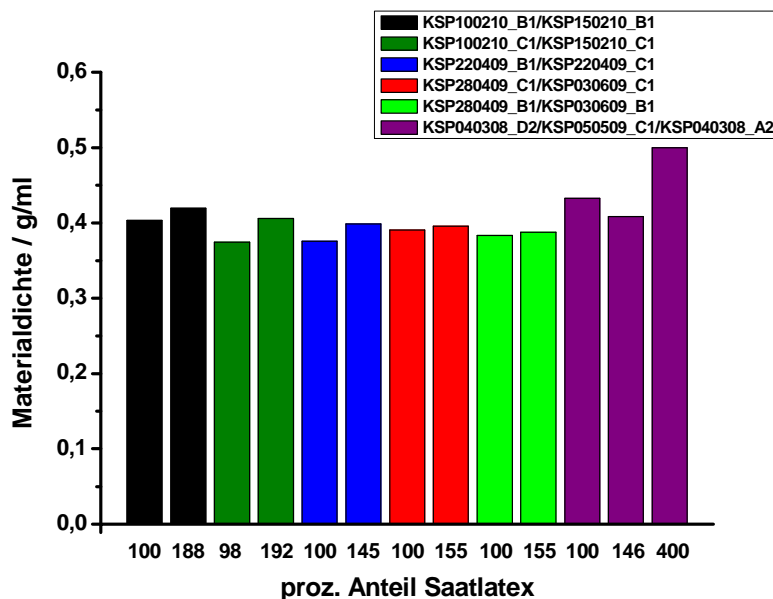


Abbildung 6-84: Vergleich der Materialdichte der mit unterschiedlichen Anteilen an Saatlatex hergestellten Polymerchargen.

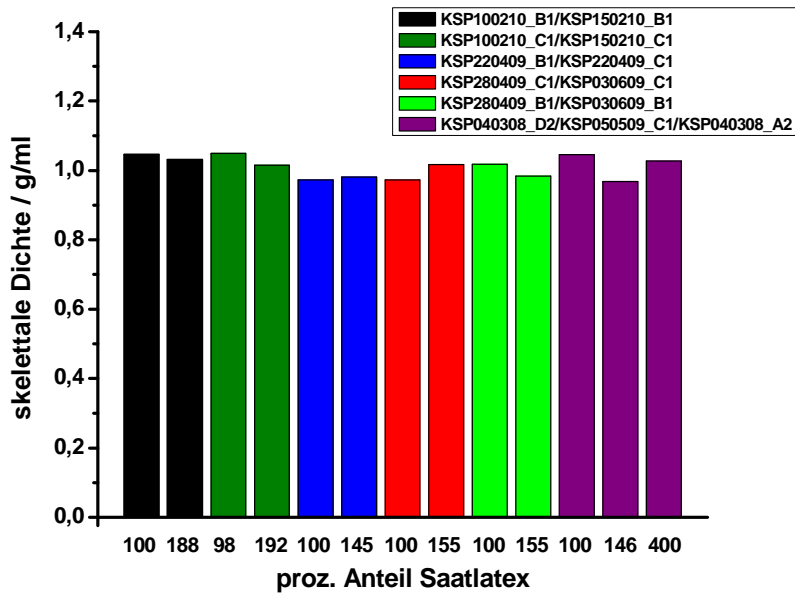


Abbildung 6-85: Vergleich der skelettalen Dichte der mit unterschiedlichen Anteilen an Saatlatex hergestellten Polymerchargen.

6.7.4. Einfluss der Durchmesser der verwendeten Saatlatices auf die Porosität

In diesem Abschnitt werden sieben Polymerphasen auf ihre porösen Eigenschaften hin untersucht, für deren Synthese verschieden große Saatlatices im Bereich von 0,48 μm bis 1,27 μm verwendet wurden:

- „KSP050509_B1“ aus Latex „KSSL050508_D2“ (1,27 μm),
- „KSP040308_D2“ aus Latex „S260401-3“ (1,00 μm)
- „KSP220409_B1“ aus Latex „S050127.Cpc“ (0,85 μm)
- „KSP280409_C1“ aus Latex „KSSL020708_A2“ (0,68 μm)
- „KSP100210_B1“ aus Latex „KSSL040209_A2“ (0,58 μm),
- „KSP280409_B1“ aus Latex „KSSL010708_D2“ (0,52 μm),
- „KSP100210_C1“ aus Latex „KSSL160209_A2“ (0,48 μm).

In Tabelle 6-14 werden die Ergebnisse parallel aufgeführt, bevor sie in den folgenden Abschnitten einzeln graphisch dargestellt werden.

Tabelle 6-14: Ergebnisse der inversen-SEC bei variablem Saatlatexdurchmesser; Messungen erfolgten bei 303 K; kursiv markierte Ergebnisse wurden in der weiteren Auswertung nicht beachtet).

Charge	Saatlatex $d_{p\text{ REM}} / \mu\text{m}$	PS/DVB $d_{p\text{ REM}} / \mu\text{m}$	Φ_{50} / nm	Masse / g	$V_{P,s}$ / ml/g	S_s / m ² /g	ρ_{Par} / g/ml	ρ_{Skel} / g/ml
<i>KSP050509_B1_1</i>	1,27	5,34	<i>6,03</i>	<i>0,90</i>	<i>1,60</i>	<i>1063</i>	<i>0,38</i>	<i>1,00</i>
<i>KSP050509_B1_2</i>			<i>6,06</i>	<i>0,90</i>	<i>1,59</i>	<i>1053</i>	<i>0,39</i>	<i>1,01</i>
KSP040308_D2 sedimentiert 293 K	1,00	4,47	5,02	0,93	1,36	1081	0,43	1,05
KSP220409_B1	0,85	3,60	4,52	0,87	1,64	1447	0,38	0,97
<i>KSP280409_C1_1</i>	0,68	2,97	<i>6,06</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>
<i>KSP280409_C1_2</i>			<i>5,87</i>	<i>0,92</i>	<i>1,53</i>	<i>1044</i>	<i>0,39</i>	<i>0,97</i>
<i>KSP280409_C1_3</i>			<i>5,42</i>	<i>0,90</i>	<i>1,45</i>	<i>1072</i>	<i>0,40</i>	<i>0,95</i>
KSP100210_B1	0,58	2,69	4,9	0,88	1,52	1245	0,40	1,05
KSP280409_B1	0,52	2,28	5,98	0,88	1,63	1088	0,38	1,02
KSP100210_C1	0,48	2,10	7,15	0,84	1,72	960	0,37	1,05

Wie die Ergebnisse aus Abschnitt 6.7.3 vermuten lassen, wirkt sich jeder Saatlatex unterschiedlich auf die Porenbildung aus. Daher kann auch in Abbildung 6-86 kein einfacher Zusammenhang zwischen dem mittleren Durchmesser des verwendeten Saatlatex und dem resultierenden mittleren Porendurchmesser hergestellt werden.

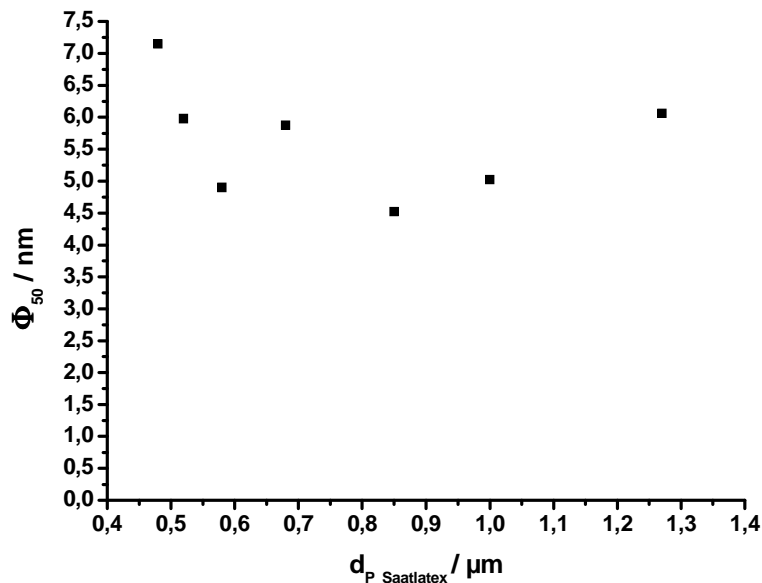


Abbildung 6-86: Vergleich der mittleren Porendurchmesser von Polymerchargen, die aus Saatlatices mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern hergestellt wurden.

Die auftretenden Porendurchmesser liegen zwischen 4,5 nm und 7,2 nm. Besonders bei den Saatlatices mit kleinen Partikeldurchmessern treten deutliche Unterschiede auf. Während sich beispielsweise die Partikeldurchmesser der verwendeten Saatlatices der beiden Polymerchargen „KSP100210_C1“ (aus „KSSL160209_A2“) und „KSP100210_B1“ (aus „KSSL040209_A2“) um ca. 100 nm unterscheiden, tritt bei den mittleren Porendurchmessern eine Größendifferenz von ca. 2 nm auf. Im Bereich der Chargen, die aus den größeren Saatlatices hergestellt wurden, sind die Unterschiede bezüglich der mittleren Porendurchmesser dagegen geringer. Die Saatlatices, aus denen die beiden Polymere

„KSP050509_B1“ und „KSP220409_B1“ hergestellt wurden, unterscheiden sich in ihren Partikeldurchmessern um ca. 400 nm, während sich die mittleren Porendurchmesser um nur etwa 1,5 nm unterscheiden.

Wenn der verwendete Saatlatex tatsächlich einen so deutlichen Einfluss auf den mittleren Porendurchmesser hat, wäre das ein einfaches Mittel, um gezielt Chargen mit bestimmten Porositäten herzustellen. Allerdings sollte dies zuvor auch mit den noch nicht verwendeten Latices in weiteren Experimenten untersucht werden.

Nachfolgend werden wieder die Kalibrationsdaten und die Rückstandssummenverteilungen gezeigt. Der Verlauf der Datenpunkte der Charge „KSP100210_C1“, die aus dem kleinsten Saatlatex hergestellt wurde, ist zu höheren Elutionsvolumina hin verschoben (s. Abb. 6-87). Alle anderen Datenreihen sind sehr ähnlich, wobei die Charge aus dem 0,58 µm großen Latex eine Ausschlussgrenze bei geringeren Molmassen zeigt.

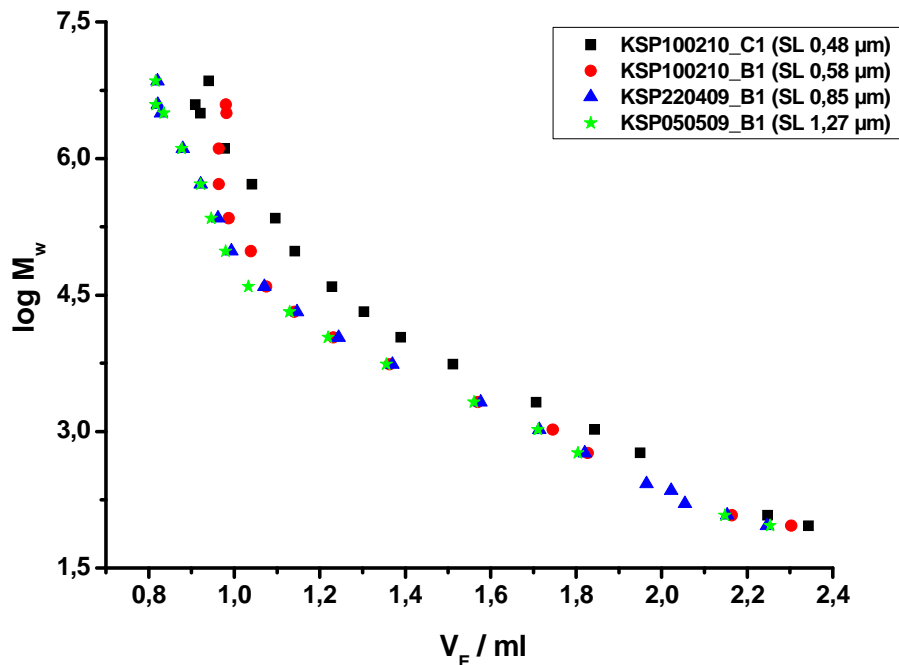


Abbildung 6-87: Ermittelte Kalibrationsdaten einiger Polymerchargen, die aus Saatlatices mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern hergestellt wurden.

Die zweite Gruppe an Polymeren verhält sich ebenfalls ähnlich, wie Abbildung 6-88 zeigt. Im Bereich großer Molmassen sind Abweichungen bei den Elutionsvolumina erkennbar, aber alle Kurven zeigen den Verlauf einer näherungsweise bimodalen Porengrößenverteilung. Die Charge „KSP040308_D2“ aus dem 1,00 µm großen Saatlatex zeigt eine ähnliche Ausschlussgrenze wie „KSP100210_B1“ in der vorangehenden Abbildung.

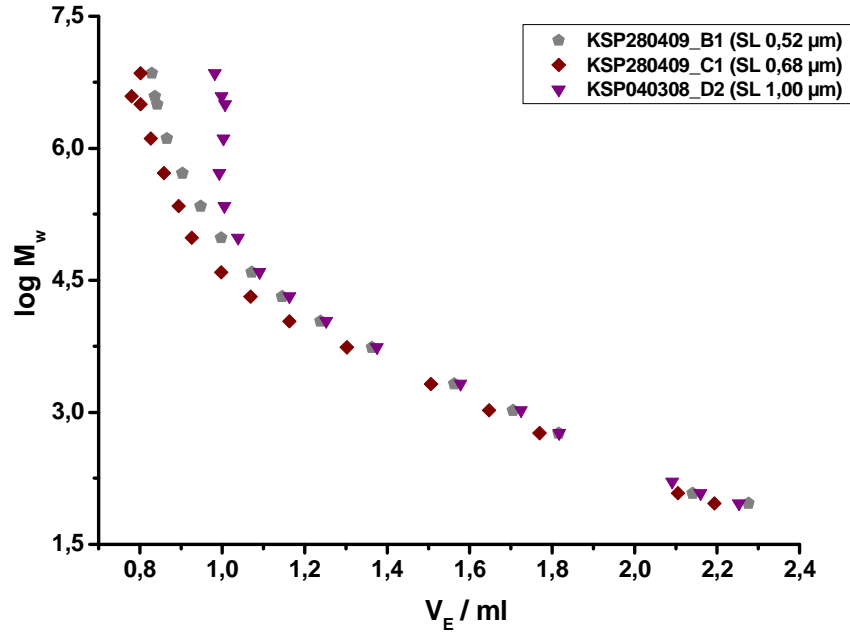


Abbildung 6-88: Ermittelte Kalibrationsdaten einiger Polymerchargen, die aus Saatlatices mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern hergestellt wurden.

Beim Vergleich der Rückstandssummenverteilungen in Abbildung 6-89 fällt auf, dass die Phasen aus den 0,52 µm und 0,58 µm großen Latices schon im mikroporösen Bereich einen anderen Verlauf zeigen als die übrigen Chargen. Und auch der Verlauf des Materials aus dem zweitgrößten Latex zeigt im Bereich der größeren Porendurchmesser deutliche Abweichungen.

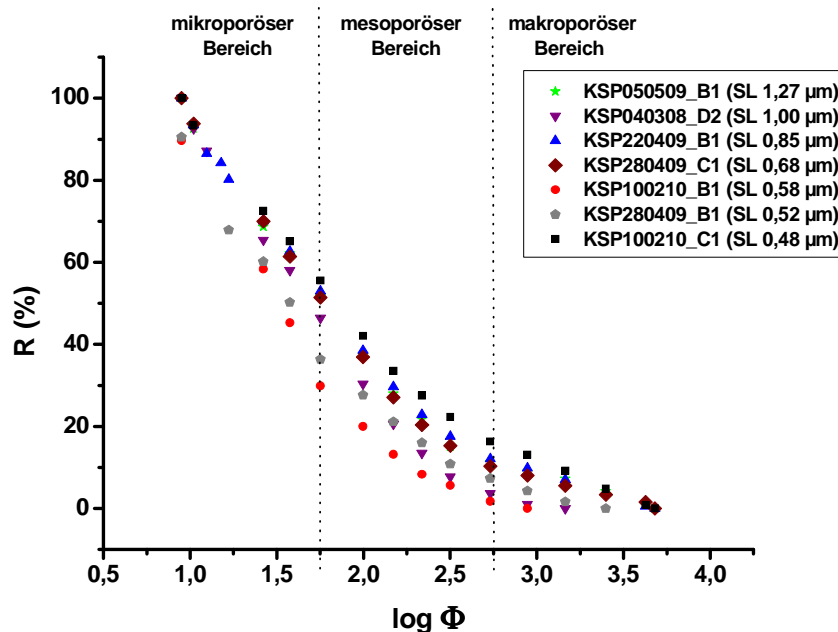


Abbildung 6-89: Rückstandssummenverteilung der Polymerchargen, die aus Saatlatices mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern hergestellt wurden.

Alle drei Chargen zeigen bei der Kalibration eine Ausschlussgrenze bei geringeren Molmassen als die übrigen Phasen. Dadurch ergibt sich eine insgesamt schmalere Porengrößenverteilung, die weniger große Poren beinhaltet, als es bei den anderen vier Polymeren der Fall ist. Aber auch im Bereich der Meso- und Makroporen zeigen beide Messungen geringere Werte. Das entspricht der Beobachtung, dass bei beiden Chargen der

mittlere Porendurchmesser gegenüber dem Polymer aus dem 0,48 μm großen Latex deutlich verringert ist.

Die Werte für die spezifischen Porenvolumina der drei kleinsten Saatlatices passen zur zuvor beobachteten Abnahme des mittleren Porendurchmessers und dem Verlauf der Rückstandssummenverteilung (s. Abb. 6-90). Da auch „KSP040308_D2“ aus dem zweitgrößten Saatlatex bei der Rückstandssummenverteilung einen geringeren Anteil an Meso- und Makroporen zeigte, passt die Abnahme des spezifischen Porenvolumens gegenüber den Chargen aus den Latices mit 1,27 μm , 0,85 μm und 0,68 μm , die alle einen recht ähnlichen Verlauf zeigten.

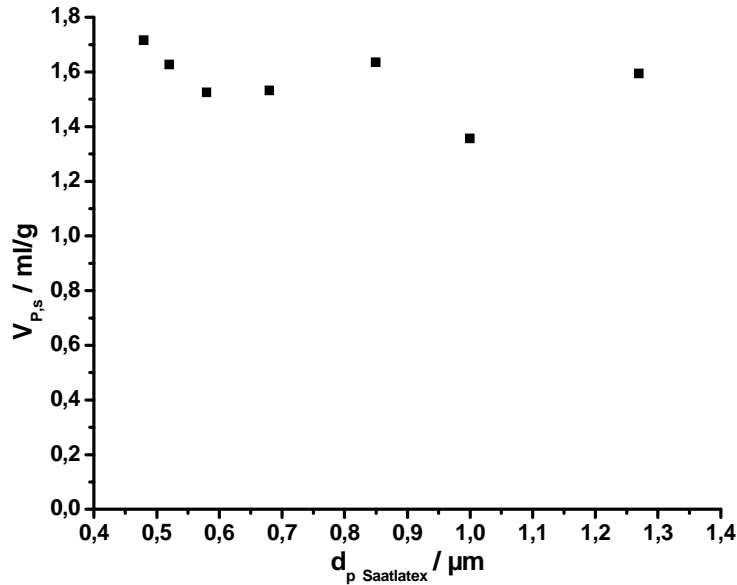


Abbildung 6-90: Vergleich der spezifischen Porenvolumina von Polymerchargen, die aus Saatlalices mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern hergestellt wurden.

Die spezifischen Oberflächen in Abbildung 6-91 präsentieren sich quasi invers zu den Werten der mittleren Porendurchmesser.

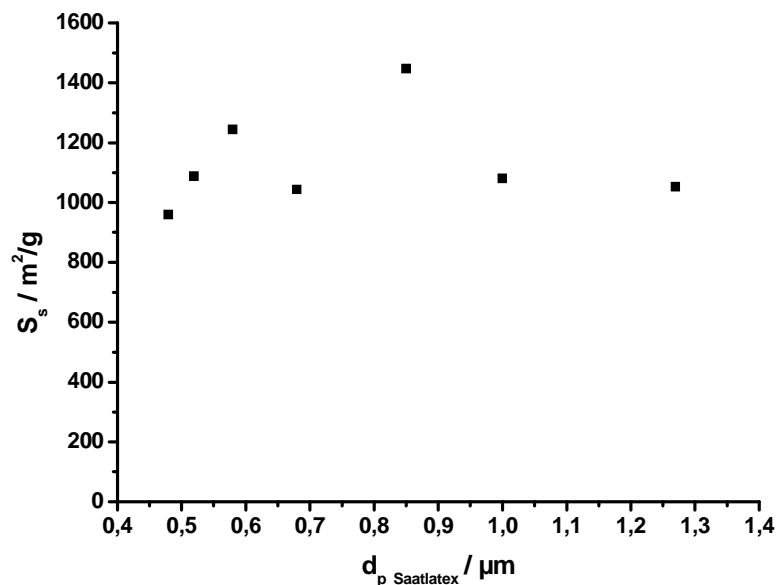


Abbildung 6-91: Vergleich der spezifischen Oberflächen von Polymerchargen, die aus Saatlalices mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern hergestellt wurden.

Die Materialdichte sowie die skelettale Dichte sind für alle Materialien ähnlich groß. Für die drei kleinen Latices kann in Abbildung 6-92 ein leichter Anstieg der Materialdichte mit zunehmender Partikelgröße beobachtet werden.

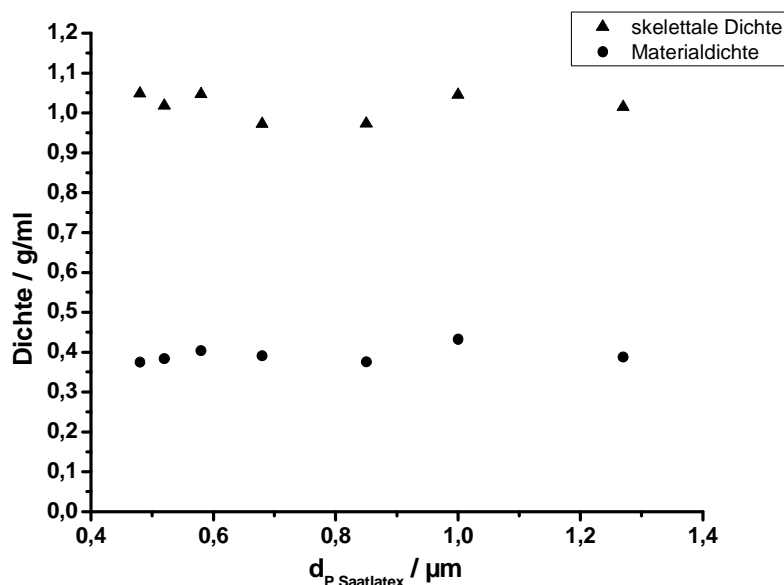


Abbildung 6-92: Vergleich der skelettalen Dichte und der Materialdichte bei Polymerchargen, die aus Saatlatices mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern hergestellt wurden.

Die skelettale Dichte weicht für die Messungen der Chargen aus den Latices mit $0,68 \mu\text{m}$ und $0,85 \mu\text{m}$ mit ca. 8% mehr vom Idealwert ab als es bei den anderen Messungen der Fall ist.

6.8. Übersicht der Ergebnisse

Bevor im nächsten Teilabschnitt ein Vergleich der erhaltenen Ergebnisse stattfindet, erfolgt zunächst ein Überblick über die hergestellten PS/DVB-Phasen.

Es hat sich gezeigt, dass mit allen drei gewählten Synthesestrategien die Partikelgröße der sphärischen Polymere beeinflussbar ist. Auch können innerhalb bestimmter Grenzen mit allen drei Verfahren stabile und für die Chromatographie geeignete Phasen hergestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden so Partikel im Bereich von $1,7 \mu\text{m}$ bis $5,5 \mu\text{m}$ synthetisiert. Abbildung 6-93 veranschaulicht bei gleicher Vergrößerung noch einmal die Größenspanne.

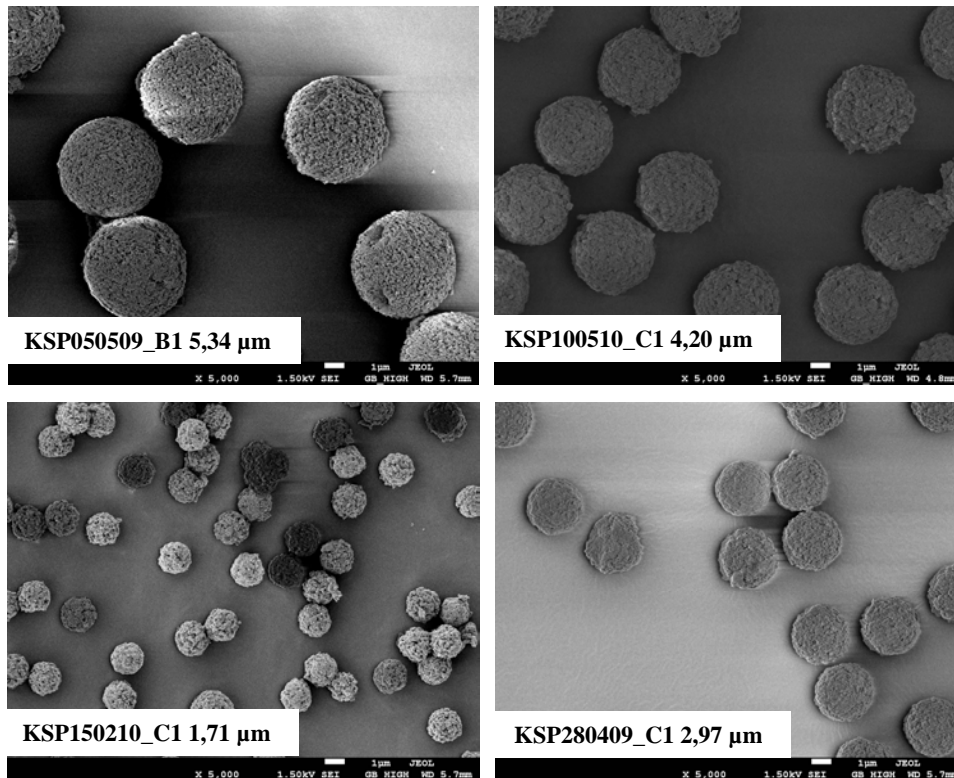


Abbildung 6-93: Übersicht über die Partikelgrößenvarianz; 5.000fache Vergrößerung.

In Tabelle 6-15 werden nun alle aus den Saatlatices in Tabelle 6-2 hergestellten PS/DVB-Chargen hinsichtlich ihrer Größe, ihrer Dispersität und ihrer Korngrößenverteilung aufgelistet. Zusätzlich sind die wichtigsten Syntheseparameter angegeben. Die aktiv variierten Parameter sind fett gedruckt, wobei bei den Referenzchargen mit 100% Saatlatexanteil und 100% organischer Phase der Übersicht halber auf eine Markierung verzichtet wurde. Bei den grau hinterlegten Werten handelt es sich um solche, die an dem Rasterelektronenmikroskop mit geringerer Auflösung ermittelt worden sind, und um darauf bezogene Daten. Saatlatexeinstellungen werden kursiv angegeben.

Zusätzlich zu den selber hergestellten Chargen wurde mit „P070821A7.skr“ eine extern zur Verfügung gestellte PS/DVB-Charge untersucht.

Für eine Anwendung als stationäre Phase in chromatographischen Verfahren ist eine enge Größenverteilung von Vorteil, da nur so ein gutes Packungsbett entstehen kann. *V. Meyer* beschreibt eine Korngrößenverteilung von 1/1,5 oder 1/2 als ideal. Dabei werden die Durchmesser vom kleinsten zum größten Korn ins Verhältnis gesetzt [2]. Die in der Tabelle angegebenen Werte für die Korngrößenverteilung wurden ermittelt, indem ausschließlich ganze Partikel betrachtet wurden. Agglomerate, Bruchstücke und Sekundärpartikel wurden nicht berücksichtigt.

Tabelle 6-15: Übersicht über die hergestellten Polymere; aktiv variierte Parameter sind fett markiert; Saatlatexteinstellungen sind kursiv dargestellt; Ergebnisse aus den Messdaten vom Gerät „JEM-3010 UHR“ sind grau hinterlegt.

Charge Saatlatex	Synthesevariation		d_p REM / μm	Anteil der ausgezählten Partikel im Größenbereich	d_p min / d_p max
KSP100510_B1 KSSL050508_D2	<i>d_p Saatlatex:</i> Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,27 μm 100% 96%	5,50	85%	1/1,3
KSP050509_B1 KSSL050508_D2	<i>d_p Saatlatex:</i> Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,27 μm 100% 99%	5,34	65%	1/1,6
KSP140610_B1 KSSL050508_D2	<i>d_p Saatlatex:</i> Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,27 μm 100% 100%	5,17	73%	1/1,4
KSP171207_B1 S260401-3	<i>d_p Saatlatex:</i> Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,00 μm 98% 100%	4,61	72%	1/1,3
KSP080210_B1 KSSL050508_D2	<i>d_p Saatlatex:</i> Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,27 μm 60% 100%	4,55	87%	1/1,7
KSP040308_D2 S260401-3	<i>d_p Saatlatex:</i> Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,00 μm 100% 100%	4,47 4,30	81% 65%	1/1,5 1/1,5
KSP101207_B1 S260401-3	<i>d_p Saatlatex:</i> Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,00 μm 83% 100%	4,46	54%	1/1,2
KSP300108_B0,5 S260401-3	<i>d_p Saatlatex:</i> Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,00 μm 100% 100%	4,37	63%	1/1,3
KSP100510_C1 KSSL050508_D2	<i>d_p Saatlatex:</i> Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,27 μm 100% 192%	4,20	85%	1/1,8
KSP220108_B0,5 S260401-3	<i>d_p Saatlatex:</i> Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,00 μm 75% 100%	4,19	61%	1/1,3
KSP050509_C1 S260401-3	<i>d_p Saatlatex:</i> Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,00 μm 100% 146%	3,94	64%	1/1,5
KSP150108_C0,5 S260401-3	<i>d_p Saatlatex:</i> Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,00 μm 50% 100%	3,90	57%	1/1,3
KSP220108_C0,5 S260401-3	<i>d_p Saatlatex:</i> Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,00 μm 50% 100%	3,78	79%	1/1,2
KSP220409_B1 S050127.Cpc	<i>d_p Saatlatex:</i> Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	0,85 μm 100% 100%	3,60	79%	1/1,6
KSP220409_C1 S050127.Cpc	<i>d_p Saatlatex:</i> Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	0,85 μm 100% 145%	3,24	62%	1/1,7
KSP280409_C1 KSSL020708_A2	<i>d_p Saatlatex:</i> Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	0,68 μm 100% 100%	2,97	86%	1/1,9
KSP040308_A2 S260401-3	<i>d_p Saatlatex:</i> Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,00 μm 100% 400%	2,92 2,97	88% 64%	1/1,2 1/1,3
KSP150108_B0,5 S260401-3	<i>d_p Saatlatex:</i> Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,00 μm 25% 100%	2,87 3,10	87% 57%	1/1,5 1/1,2

Tabelle 6-15 (Fortsetzung): Übersicht über die hergestellten Polymere; aktiv variierte Parameter sind fett markiert; Saatlatexeinstellungen sind kursiv dargestellt; Ergebnisse aus den Messdaten vom Gerät „JEM-3010 UHR“ sind grau hinterlegt.

Charge Saatlatex	Synthesevariation		d_p REM / μm	Anteil der ausgezählten Partikel im Größenbereich	d_p min / d_p max
<i>KSP100210_B1</i> KSSL040209_A2	<i>d_p Saatlatex:</i> Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	0,58 μm 100% 100%	2,69	97%	1/1,5
KSP030609_C1 KSSL020708_A2	<i>d_p Saatlatex:</i> Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	0,68 μm 100% 155%	2,56	66%	1/1,7
KSP150210_B1 KSSL040209_A2	<i>d_p Saatlatex:</i> Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	0,58 μm 100% 188%	2,30	91%	1/1,3
KSP280409_B1 KSSL010708_D2	<i>d_p Saatlatex:</i> Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	0,52 μm 100% 100%	2,28	91%	1/1,4
KSP100210_C1 KSSL160209_A2	<i>d_p Saatlatex:</i> Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	0,48 μm 100% 98%	2,10	69%	1/2,1
KSP030609_B1 KSSL010708_D2	<i>d_p Saatlatex:</i> Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	0,52 μm 100% 155%	2,08	78%	1/1,5
KSP300108_C0,5 S260401-3	<i>d_p Saatlatex:</i> Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,00 μm 10% 100%	1,98 2,10	75% 50%	1/1,3 1/1,4
KSP150210_C1 KSSL160209_A2	<i>d_p Saatlatex:</i> Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	0,48 μm 100% 192%	1,71	82%	1/2,7
KSP080210_C1 KSSL050508_D2	<i>d_p Saatlatex:</i> Anteil org. Phase: Anteil Saatlatex:	1,27 μm 20% 100%	n. b.		
P070821A7.skr			4,54	86%	1/1,7

Die ermittelten Werte zeigen, dass fast alle Polymere bezüglich der Korngrößenverteilung im geforderten Bereich liegen. Nur die Chargen „KSP100210_C1“ und „KSP150210_C1“ haben ein größeres Korngrößenverhältnis als 1/2. Da beide aus demselben Saatlatex hergestellt worden sind, könnte es sein, dass dieser keine ausreichend enge Größenverteilung aufweist. Allerdings treten auch auf den Aufnahmen der anderen Latices vereinzelt extrem kleine Partikel auf, so dass nicht mit Bestimmtheit gesagt werden kann, dass die Ursache im Saatlatex zu suchen ist.

Treten Bruchstücke oder Sekundärpartikel in den Polymerchargen in großer Zahl auf, vermindert das die Chargen-Qualität deutlich, da keine homogenen und durchlässigen Packungsbetten mehr erhalten werden. Agglomerate hingegen können während einer Messung durch den entstehenden Druck zerstört werden, wodurch sich das Packungsbett verformen kann. Der störende Einfluss ist in solchen Fällen wahrscheinlich viel größer als wenn vereinzelt sehr große oder sehr kleine Partikeln auftreten. Daher wurden für die in Abschnitt 7 und 8 folgenden Untersuchungen bezüglich der chromatographischen Eigenschaften der Polymerchargen vor allem auf Materialien, welche weder Sekundärpartikel noch viele Bruchstücke enthielten zurückgegriffen. Das Auftreten von Agglomeraten war

hingegen kein Ausschlusskriterium, da auch mittels eines Rasterelektronenmikroskopes kaum zwischen Agglomeraten, die aus zusammengewachsenen Partikeln bestehen, und solchen, die nur aus locker zusammengelagerten Partikeln bestehen, unterschieden werden kann.

Während der komplexen Synthese haben neben der Dispersität des Saatlatex auch die Rührereinstellungen und die Güte der Vorquellemulsion einen Einfluss darauf, ob die Partikel gleichmäßig gequollen werden. Eine ungleichmäßige Verteilung der Vorquellemulsion führt auch zu einer ungleichmäßigen Aufnahme an organischer Phase. Wenn die Emulsion nicht vollständig aufgenommen wurde oder wieder aus den vorgequollenen Partikeln zurück in die wässrige Phase diffundiert ist, bildet sich im Quellschritt eine zweite Charge an Partikeln aus, die zwar viel kleiner als die herkömmlich generierten PS/DVB-Partikel, aber größer als die durch einen Überschuss an organischer Phase entstandenen Sekundärpartikeln ist.

6.9. Vergleich der drei angewendeten Synthesestrategien und Zusammenfassung der Ergebnisse

Zunächst kann festgestellt werden, dass die Zielvorgabe aus Abschnitt 1 erfolgreich umgesetzt wurde. Es konnten PS/DVB-Chargen mit Partikeln, die in ihrem mittleren Partikeldurchmesser kleiner als 2 μm sind, hergestellt werden. Zusätzlich wurde eine Vielzahl an Vergleichschargen mit verschiedenen mittleren Partikeldurchmessern hergestellt.

Um die Partikel herstellen zu können, wurde das im Arbeitskreis etablierte *Ugelstad*-Verfahren für die PS/DVB-Synthese abgewandelt werden. Dabei wurden drei verschiedene Synthesestrategien angewendet und teilweise kombiniert:

- Die gegenüber der Standardsynthese verminderte Zugabe von organischer Phase;
- die gegenüber der Standardsynthese erhöhte Zugabe von Saatlatex;
- der Einsatz von Saatlatices mit gegenüber der Standardsynthese verminderten Partikeldurchmessern.

Mit allen drei Methoden konnten stabile Polymerpartikel hergestellt werden, wobei die Kombination aus dem Einsatz kleinerer Saatlatices und der Erhöhung der Saatlatexmenge der aussichtsreichste Ansatz war und zur Synthese der Charge „KSP150210_C1“ mit dem kleinsten Partikeldurchmesser von 1,71 μm führte. Das *Ugelstad*-Verfahren ist somit als relativ robust anzusehen, da breite Variationsmöglichkeiten bestimmter Parameter möglich sind.

Alle drei Variationsmöglichkeiten zeigen einen direkten Einfluss auf die resultierende Partikelgröße der hergestellten PS/DVB-Chargen. Dies ist in Abbildung 6-94 im direkten Vergleich dargestellt, indem die beobachtete, prozentuale Partikelvolumendifferenz bezüglich der jeweiligen Referenzcharge gegen der prozentualen Änderung der jeweils variierten Synthesevariablen aufgetragen wurde.

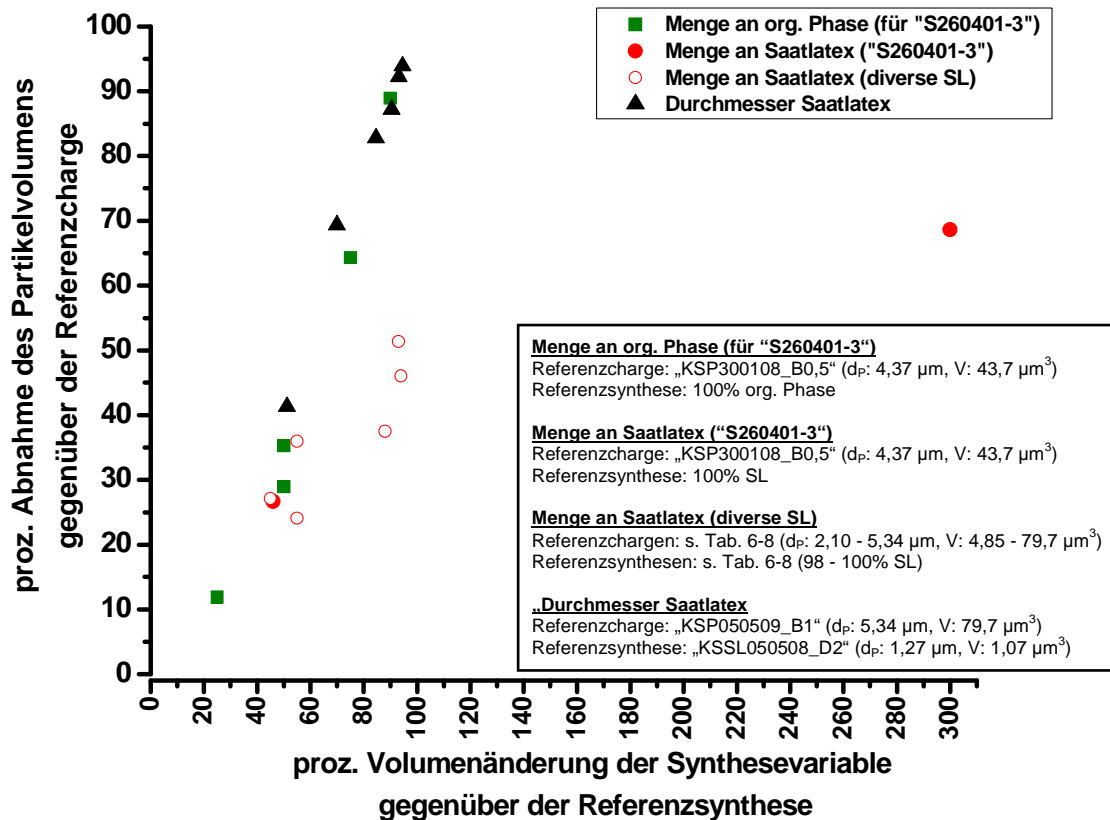


Abbildung 6-94: Relativer Einfluss der Syntheseparameter „Menge an organischer Phase“, „Menge an Saatlatex“ und „Durchmesser der verwendeten Saatlatexes“ auf die Partikelgröße.

Die Variation der Partikeldurchmesser der eingesetzten Saatlatexes und die Variation der Menge an organischer Phase sind demnach gleich wirksam. Für beide Strategien kann aufgrund der vorliegenden Untersuchungsergebnisse eine relativ genaue Vorhersage der Syntheseprodukte erfolgen.

Die Wirksamkeit der dritten Synthesestrategie hingegen ist im Mittel geringer, jedoch hängt der Einfluss hierbei ausgeprägt vom eingesetzten Saatlatex ab. Zudem wird aufgrund erster durchgeführter Experimente erwartet, dass dabei keine lineare Abhängigkeit zwischen eingesetzter Saatlatexmenge und resultierendem Endvolumen besteht. Eine moderate Erhöhung der Saatlatexmenge um beispielsweise 100% hat relativ gesehen einen stärkeren Einfluss als eine große Erhöhung um beispielsweise 300%, wie die Auswertung der entsprechenden drei Synthesen mit dem Saatlatex „S260401-3“ gezeigt hat.

Ein großer Vorteil der Synthesestrategie „Durchmesser Saatlatex“ ist, dass die so durchgeführten Synthesen eher der von *S. Schütze* erarbeiteten Standardsynthese gleichen und bisher nur stabile Partikel erzeugt wurden. Denn dadurch, dass die Partikel bei dieser Strategie immer maximal mit organischer Phase gequollen werden, kann es nicht geschehen, dass sich zu wenig Quervernetzer im System befindet, wie es unter anderem bei den Chargen „KSP040308_A2“ und „KSP300108_C0,5“ der Fall gewesen ist.

Da im Rahmen der Arbeit jedoch weder die Menge an Emulgatoren noch die Menge an Vorquellern verändert wurden, kann es aufgrund unterschiedlicher Teilchenzahlen zu abweichenden Verhältnissen gegenüber der Standardsynthese gekommen sein. Interessant wären Untersuchungen, ob beispielsweise eine Erhöhung der Emulgatormenge dazu führt,

dass bei den Chargen mit kleinen Partikeldurchmessern weniger Agglomerate entstehen und somit nach dem Sieben eine größere Ausbeute erhalten werden kann.

Der größte Vorteil bei der Verwendung verschieden großer Saatlatexes ist die Möglichkeit, parallel zum Durchmesser des eingesetzten Saatlatex auch noch die Menge an organischer Phase oder die Menge an Saatlatex variieren zu können. Für die Erhöhung der Saatlatexmenge wurde dies bereits für verschiedene Phasen wie „KSP030609_B1“ oder „KSP220409_C1“ angewendet.

Damit wird diese Synthesestrategie zur Herstellung von PS/DVB-Partikeln mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern zur aussichtsreichsten Methode für zukünftige Forschungsarbeiten zu diesem Thema.

Die Grenzen dieser Variationsmöglichkeit wurden bisher noch nicht beobachtet: Saatlatexes im Bereich von ca. 0,5 µm bis ca. 1,3 µm können problemlos im *Ugelstad*-Verfahren eingesetzt werden. Vermutlich wird beim Einsatz noch kleinerer Saatpartikel einerseits die Herstellung einer entsprechend fein verteilten Vorquellulsion problematisch sein, da ein gleichmäßiges Quellen nur dann erfolgen kann, wenn die Tropfen der Vorquellulsion kleiner als die Saatlatex-Teilchen sind. Andererseits wird die Stabilisierung der Latexpartikel in der Suspension ein weiterer limitierender Faktor für die mögliche Reduzierung der Partikeldurchmesser der Saatlatexchargen sein. Je kleiner die Partikel werden, desto größer wird die gesamte Grenzfläche zwischen der wässrigen und der hydrophoben Phase, was ein Verschmelzen einzelner Teilchen wahrscheinlich macht.

Die Limitierung der anderen beiden Synthesestrategien ist offenbar durch die im System befindliche Menge an Quervernetzer gegeben. Wie stark diese letztendlich variiert werden kann, wurde nicht untersucht. Bei Synthesen mit dem Saatlatex „S260401-3“ führte eine Reduzierung der Menge an organischer Phase um 50% noch nicht zu stärkeren Schäden an den hergestellten PS/DVB-Partikeln. Bei einer Reduzierung um 75% war dies hingegen der Fall.

Für die Menge an Saatlatex hat sich gezeigt, dass eine Verdoppelung noch zur Synthese von stabilen Partikeln führt, während nach einer Vervielfachung (nur mit Saatlatex „S260401-3“ getestet) nur noch zerbrochene Partikel beobachtet wurden.

Neben der Methodik zur Veränderung der Partikeldurchmesser wurden auch die Rühreinstellungen während der Synthesen und die Herstellung der Vorquellulsion angepasst, was zumeist gut gelang. Unerlässlich war dabei das ständige Beobachten und Vergleichen der Phasen.

Zum Charakterisieren und Vergleichen der verschiedenen Polymerchargen waren besonders drei Verfahren wichtig:

- Während der Synthese ist die Verwendung eines Lichtmikroskopes zur Kontrolle der Syntheseabschnitte und der Rühreinstellungen sehr wichtig.
- Für die Untersuchung der Chargenqualität und der Partikelgrößen eignet sich ein Rasterelektronenmikroskop besonders gut, da es einerseits ermöglicht, einzelne Partikel zu untersuchen und andererseits die Möglichkeit bietet, sich ein Gesamtbild

vom Qualitätszustand der Phase zu machen. Allerdings ist dieses Verfahren sehr zeitaufwändig und die Richtigkeit der Ergebnisse hängt stark von der Probenvorbereitung ab.

- Die inverse Größenausschlusschromatographie hat sich als sehr gut geeignetes Verfahren erwiesen, um einen direkten Vergleich der porösen Eigenschaften der hergestellten und aufgearbeiteten Phasen unter chromatographischen Bedingungen zu erhalten.

Die Untersuchung der Polymere zeigte unter anderem, dass das Sieben ein Aufarbeitungsschritt ist, auf den nicht verzichtet werden kann, obwohl er sehr zeitaufwändig und teilweise mit hohen Materialverlusten verbunden ist.

Bezüglich der Korngrößenverteilung ergab sich, dass die ermittelten Werte für fast alle Polymere im geforderten Bereich liegen, sofern Agglomerate, Partikelbruchstücke und Sekundärpartikel nicht berücksichtigt werden.

Bei der Charakterisierung der einzelnen Polymerchargen hinsichtlich ihrer Porosität konnte ein direkter Einfluss der gewählten Synthesestrategie festgestellt werden. So nahm beispielsweise der mittlere Porendurchmesser mit sinkendem Anteil an organischer Phase ab, sofern sphärische Partikel erhalten wurden. Bezüglich der Rückstandssummenverteilungen unterschieden sich diese Phasen vor allem im meso- und makroporösen Bereich, während sie sich im mikroporösen Bereich sehr ähnlich verhielten. Wurden verschiedene Saatlatices verwendet, wie bei der zweiten und der dritten Synthesestrategie, traten bezüglich der Porengrößenverteilung größere Unterschiede im gesamten Bereich auf.

Da aus den meisten Latices nur zwei PS/DVB-Chargen hergestellt wurden und nicht mit jedem Latex alle drei Synthesestrategien ausgeführt wurden, sind weitergehende Aussagen zum jeweiligen Einfluss auf die Porosität schwierig. Während die Wirkung der Menge an organischer Phase vor einer Messreihe abgeschätzt werden kann, muss die Wirkung jedes einzelnen Saatlatices zunächst experimentell untersucht werden.

Neben einigen Chargen, deren Qualität so schlecht ist, dass sie nicht als stationäre Phase bzw. Trägermaterial in chromatographischen Methoden verwendet werden können, wurde eine Vielzahl von qualitativ guten Polymeren erzeugt.

Die chromatographischen Untersuchungen einiger ausgewählter Chargen werden in den folgenden beiden Abschnitten beschrieben.

7. Untersuchung der sphärischen Phasen mittels RP-HPLC

Um zu sehen, wie sich die hergestellten Phasen ohne weitere Funktionalisierung verhalten, wurden einige Chargen unter Umkehrphasen-Bedingungen untersucht. Als Analyten wurde eine homologe Reihe von Alkylbenzolen (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, *n*-Propylbenzol und *n*-Butylbenzol) verwendet, wobei die Auswertung der verschiedenen Trenneffizienzen der Polymerchargen nur für den spät eluierenden Analyten *n*-Propylbenzol vorgenommen wurde. Die erhaltenen Ergebnisse werden im Folgenden beschrieben.

Zunächst folgt eine allgemeine Einleitung. Daran anschließend werden die apparativen Einflüsse auf die Messungen beschrieben. Danach werden die Ergebnisse zur Trenneffizienz vorgestellt. Zuletzt erfolgt die Untersuchung der Porosität und der Säulenpackung.

7.1. Einleitung

Im Rahmen eines Forschungspraktikums wurde von *D. Urban* ermittelt, welche Packbedingungen die besten Trenneffizienzen lieferten. Neben dem Einfluss des verwendeten Packeluenten wurden dabei auch unterschiedliche Packslurries und verschiedene Packmethoden getestet.

Als Packeluent wurde Ethanol gegenüber dem späteren Mess-Eluenten Acetonitril/Wasser (70/30, v/v) bevorzugt, da sich bei den untersuchten Säulen hier bessere Peaksymmetrien zeigten. Für den Packslurry ergab sich, dass eine höhere Dichte von Vorteil ist, da somit ein schnelles Sedimentieren der Partikel nach dem Einfüllen des Slurries verhindert wird. Daher wurde ein Gemisch aus Ethanol und Cyclohexanol (7/1, v/v) verwendet. Reines Ethanol und das Acetonitril-Gemisch hatten wiederum Trennsäulen mit schlechterer Peaksymmetrie geliefert.

Bei der Variation der Packmethode wurde untersucht, ob sich das Einbringen der in die Packapparatur eingespannten Trennsäule in ein Ultraschallbad positiv auf die Säulenpackung auswirkt. Dabei wurde beobachtet, dass ein zeitverzögertes Einbringen ins Ultraschallbad gegenüber dem Packen ohne Ultraschall und gegenüber einer Ultraschallbehandlung vom Beginn des Packens an die Säulen mit der besten Peaksymmetrie lieferte.

Anzumerken ist weiterhin, dass die bei den ionenchromatographischen Messungen verwendeten Säulenkörper aus PEEK für diese Messreihe nicht genutzt werden konnten, da sie der Packprozedur nicht standhielten. Die Kombination aus hohen Packdrücken, langer Packdauer und Lösungsmitteln als Packeluenten führten zum Platzen der PEEK-Körper nach mehreren Stunden an der Packapparatur. Daher wurden Stahlkörper mit einer Trennstreckenlänge von 50 mm und einem Innendurchmesser von 4 mm, welche in der Feinmechanikwerkstatt der Philipps Universität Marburg hergestellt wurden, verwendet. Auf Grund des Herstellungsprozesses dieser Säulenkörper handelt es sich um Unikate. Ihre Innenseiten sind nicht so glatt, wie es bei kommerziell erwerblichen Säulen der Fall ist. Aber vergleichende Messungen mit demjenigen PS/DVB-Material, das die größten Partikel besitzt, ergaben, dass sich die Bodenzahlen für *n*-Propylbenzol auf einer untersuchten Trennsäule im PEEK-Säulenkörper und einer in Stahl gepackten nur um weniger als 5% voneinander unterschieden.

Die Ergebnisse, die im Folgenden vorgestellt werden, beziehen sich auf Säulen, die mittels der von *D. Urban* ermittelten Packvorschrift gepackt wurden. Danach wurden die Polymere in Stahlsäulen der Maße 4 mm Innendurchmesser und 50 mm Trennstreckenlänge gepackt. Zum Aufschlüssen der Partikel wurde ein Gemisch aus Cyclohexanol und Ethanol (1/7 v/v) verwendet. Als Packeluent wurde entgastetes Ethanol eingesetzt.

Zunächst wurden die Säulen 30 Minuten lang bei 50 MPa gepackt. Dann folgten 75 Minuten, während derer die Säule beim weiteren Packen in ein Ultraschallbad eingebracht wurde. Nach dem Abstellen des Ultraschalls wurde so lange weiter gepackt, bis ein Durchflussvolumen von 250 ml erreicht worden war. Die genaue Vorschrift und die jeweiligen Prozess-Parameter sind sowohl unter Punkt 7.5 als auch im experimentellen Teil in Abschnitt 11 angegeben. Bei einigen Säulen wurde aus zeitlichen Gründen darauf verzichtet, das ideale Durchflussvolumen zu erreichen.

Für die folgenden Chargen wurden die Bodenhöhen für *n*-Propylbenzol bei verschiedenen Flussraten ermittelt:

- KSP050509_B1 (Partikeldurchmesser: 5,34 μm)
- P070821A7.skr (Partikeldurchmesser: 4,54 μm)
- KSP220409_B1 (Partikeldurchmesser: 3,60 μm)
- KSP220409_C1 (Partikeldurchmesser: 3,24 μm)
- KSP030609_C1 (Partikeldurchmesser: 2,56 μm)
- KSP150210_B1 (Partikeldurchmesser: 2,30 μm)
- KSP280409_B1 (Partikeldurchmesser: 2,28 μm)
- KSP030609_B1 (Partikeldurchmesser: 2,08 μm)
- KSP150210_C1 (Partikeldurchmesser: 1,71 μm)

Die Trennsäulen mit den Materialien „KSP150210_C1“ und „KSP280409_B1“ zeigten allerdings, wie in Abbildung 7-1 dargestellt, sehr schlechte Peakformen sowie sehr hohe Staudrücke, so dass keine vollständige Auswertung vorgenommen werden konnte.

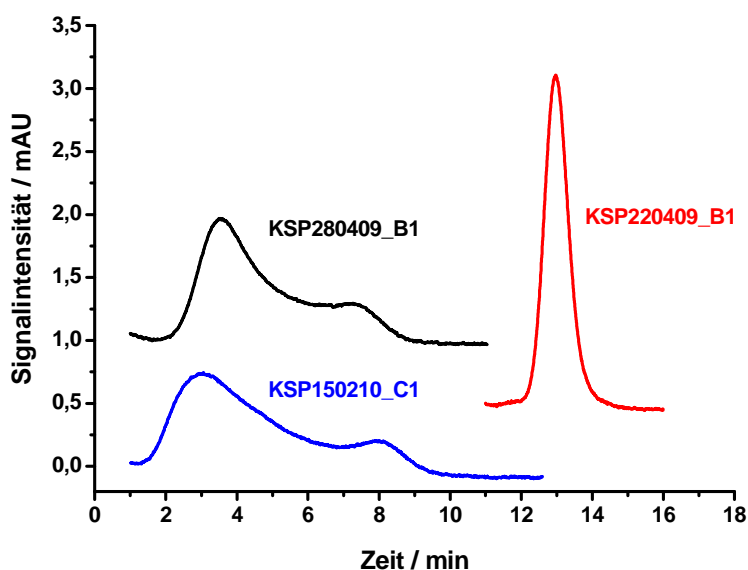


Abbildung 7-1: Vergleich der Peakformen für *n*-Propylbenzol (100 mg/l) bei den PS/DVB-Chargen „KSP150210_C1“ (links unten), „KSP280409_B1“ (links oben) und „KSP220409_B1“ (rechts) bei einer Flussrate von 0,2 ml/min in Acetonitril/Wasser (70/30 v/v).

Der direkte Vergleich zeigt, dass die Signalformen für *n*-Propylbenzol bei beiden Chargen sehr stark von derjenigen der Charge „KSP220409_B1“ abweichen. Die Signale sind deutlich flacher, aber dafür breiter, und weisen eine Schulter auf. Das spricht für ein schlechtes Packungsbett. In den folgenden Abschnitten wird auf mögliche Gründe dafür eingegangen.

Bei allen in den folgenden Absätzen angegebenen Werten handelt es sich um Mittelwerte, die aus drei bis fünf Messungen erhalten wurden.

7.2. Apparative Einflüsse

In diesem Abschnitt werden die apparativen Einflüsse auf die Trennleistung beschrieben. Zunächst erfolgt ein Vergleich der drei verwendeten HPLC-Systeme im Allgemeinen. Anschließend wird der Einfluss der Apparatur auf die Breite der Analytenpeaks beschrieben.

7.2.1. Verwendetes HPLC-System

Da die Messungen an zwei verschiedenen Anlagen („A“ und „B“) durchgeführt werden mussten, wurde die Säule mit dem Material „KSP220409_B1“ als Referenzsäule ausgewählt, um die Messungen miteinander vergleichen zu können. Die Abweichungen der Mittelwerte zueinander, die in Tabelle 7-1 sichtbar sind, betragen für alle vier betrachteten Größen maximal sechs Prozent. Sie resultieren vermutlich aus den unterschiedlichen Flusswegen, da die Verschraubungen und Kapillaren an beiden Apparaturen nicht identisch waren, obwohl beide Systeme aus denselben Komponenten aufgebaut waren und das apparative Totvolumen in beiden Systemen zu 0,078 ml ermittelt wurde. Außerdem wurde zwischenzeitlich der Eluent frisch angesetzt, was auch einen Beitrag zur Gesamtabweichung liefert.

Tabelle 7-1: Vergleich der beiden HPLC-Anlage „A“ und „B“ anhand der Charge „KSP220409_B1“.

	Flussrate / ml/min	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1
Fließgeschwindigkeit / mm/s	A	0,24	0,73	1,22	1,70	2,19	2,68
	B	0,24	0,73	1,21	1,68	2,16	2,64
	Abweichung	0%	0%	1%	1%	1%	2%
w_h / min	A	1,91	0,46	0,26	0,18	0,15	0,12
	B	1,99	0,48	0,27	0,19	0,15	0,13
	Abweichung	4%	4%	4%	4%	4%	3%
Asymmetrie	A	0,90	0,87	0,84	0,82	0,84	0,84
	B	0,90	0,82	0,80	0,80	0,82	0,82
	Abweichung	1%	6%	5%	3%	3%	2%
H / μ m	A	36,8	19,1	16,9	16,8	17,8	18,7
	B	37,9	19,8	17,5	17,2	18,0	18,7
	Abweichung	3%	4%	3%	2%	1%	0%

Es zeigt sich, dass die Fließgeschwindigkeiten quasi identisch geblieben sind. Sie wurden über die Nettoretentionszeit des Totzeitmarkers Uracil berechnet. Die Halbwertsbreite ist,

resultierend aus Peaks mit leicht stärkerem Tailing, auf Apparatur „B“ geringfügig höher. Das Gleiche gilt für die Bodenhöhe.

An Apparatur „A“ wurden die fünf Polymerchargen „KSP050509_B1“, „KSP220409_B1“, „KSP220409_C1“, „KSP030609_B1“ und „KSP150210_C1“ gemessen. Alle anderen Messungen fanden an Apparatur „B“ statt, wobei für die Messung der Charge „P070821A7.skr“ eine neue Kapillare verwendet werden musste. Daher wurde hierfür erneut eine Referenzmessung mit der Säule, die das Material „KSP220409_B1“ enthielt, durchgeführt. Allerdings wurde die Säule zwischenzeitlich mittels einer Größenausschlusschromatographischen Messung auf ihre Packungsdichte hin untersucht, weswegen sich die Werte in Tabelle 7-2 von denen in Tabelle 7-1 unterscheiden. Es wird aber ersichtlich, dass das Einbauen der neuen Kapillare ebenfalls nur geringfügige Auswirkungen auf die Trennleistung hat, so dass zumindest ein Vergleich der beobachteten Trends stattfinden kann.

Tabelle 7-2: Veränderung der Messwerte von „KSP220409_B1“ an HPLC-Anlage „B“ nach dem Einbau einer neuen Kapillare.

	Flussrate / ml/min	0,1	0,5	0,9
Fließgeschwindigkeit / mm/s	alte Kapillare	0,24	1,13	2,18
	neue Kapillare	0,24	1,21	2,17
	Abweichung	0%	7%	0%
w_h / min	alte Kapillare	2,06	0,28	0,16
	neue Kapillare	2,03	0,28	0,16
	Abweichung	1%	2%	3%
Asymmetrie	alte Kapillare	0,85	0,81	0,86
	neue Kapillare	0,89	0,86	0,89
	Abweichung	5%	6%	4%
H / µm	alte Kapillare	38,6	18,2	19,2
	neue Kapillare	39,7	19,4	20,5
	Abweichung	3%	7%	7%

In Abbildung 7-2 sind die mittleren Bodenhöhen aller Messungen der Trennsäule „KSP220409_B2“ dargestellt. Die besten Ergebnisse zeigen die Messungen an Apparatur „A“. Nachdem an der Säule Messungen mittels Größenausschlusschromatographie durchgeführt wurden, nahm die Trenneffizienz leicht ab, wie die Folgemessungen an Apparatur „B“ zeigen. Nachdem die neue Kapillare eingebaut wurde, konnte eine erneute Abnahme der Trenneffizienz beobachtet werden.

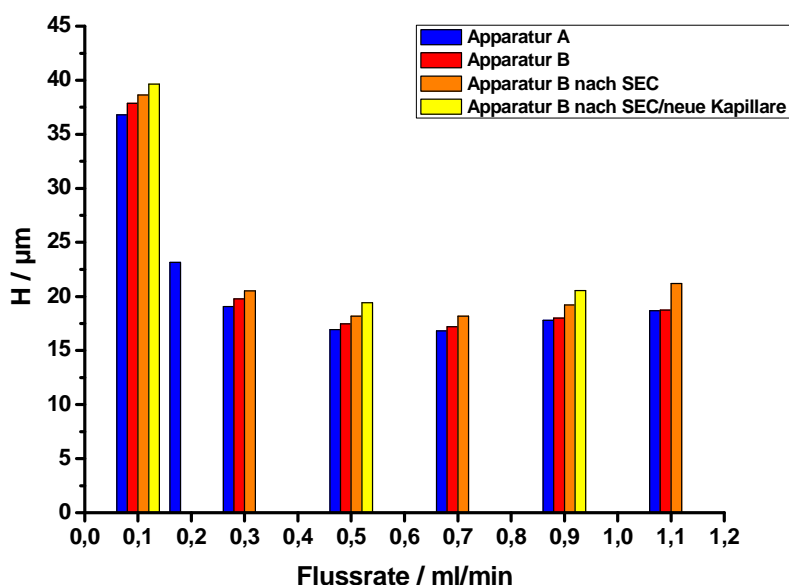


Abbildung 7-2: Vergleich der beiden Apparaturen „A“ und „B“ und des Systems mit der neuen Kapillare anhand der Messungen der mit dem Material „KSP220409_B1“ gefüllten Trennsäule bei verschiedenen Flussraten.

Insgesamt lässt sich sagen, dass die Durchführung an verschiedenen Systemen zwar nicht optimal ist, die auftretenden Abweichungen sind jedoch gering und können außerdem insofern vernachlässigt werden, als dass beim Vergleich der verschiedenen Trennsäulen letztlich nur Trends und keine absoluten Werte betrachtet werden.

7.2.2. Breite auf halber Peakhöhe

Der Einfluss des Systems auf die Trennleistung wurde nur an Apparatur „B“ untersucht. Die entsprechenden Messungen fanden vor dem Austauschen der Kapillare statt und werden anhand einiger Beispiele erläutert.

Für die beiden anderen Systeme sollten sehr ähnliche Ergebnisse zu erwarten sein.

Als erster Schritt wurde dafür ein *n*-Propylbenzol-Standard der gleichen Konzentration wie die sonst verwendeten Standards, jedoch ohne Totzeitmarker, hergestellt. Die Wahl fiel auf diesen Analyten, weil er einerseits derjenige mit der zweithöchsten Retentionszeit war und andererseits gute Asymmetriewerte zeigte.

Anschließend wurde dieser Standard bei verschiedenen Flussraten ohne Trennsäule in das System aufgegeben und die Breite auf halber Peakhöhe ermittelt. Die erhaltenen Werte geben die minimale Breite an, die ein Peak bei einer Messung mit eingebauter Trennsäule erreichen kann. Durch eine Gegenüberstellung der so ermittelten Peakbreiten mit denen, die bei Messungen mit eingesetzter Trennsäule erhalten wurden, kann der Anteil des Systems an der Breite auf halber Peakhöhe berechnet werden.

Wie Abbildung 7-3 zeigt, liegt der Einfluss des HPLC-Systems „B“ auf die Breite in halber Peakhöhe für die drei gezeigten Trennsäulen zwischen 10% und 20%, was durch die insgesamt kurzen Retentionszeiten bedingt ist. Bei einer Flussrate von 0,5 ml/min eluiert *n*-Propylbenzol beispielsweise schon nach etwa acht Minuten.

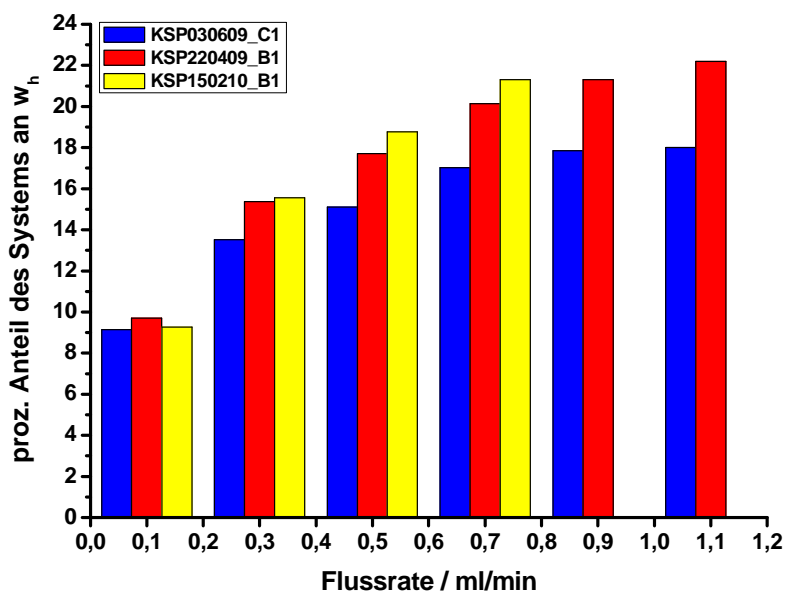


Abbildung 7-3: Prozentualer Anteil der HPLC-Apparatur „B“ an der Breite auf halber Peakhöhe für *n*-Propylbenzol bei verschiedenen Flussraten.

7.3. Untersuchung der Trenneffizienz

Um die Trenneffizienzen der gepackten Trennsäulen zu untersuchen, wurden alle Säulen mit verschiedenen Flussraten und *n*-Propylbenzol als Analyt untersucht. Bei einigen Säulen konnten auf Grund der hohen Staudrücke jedoch nicht für alle Flussraten Messungen durchgeführt werden.

Zunächst erfolgt eine tabellarische Übersicht, bei der die ermittelten Fließgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der eingestellten Flussrate betrachtet werden (siehe Tabelle 7-3). In den später folgenden Graphen werden der Übersicht halber nur noch die Flussraten angegeben.

Tabelle 7-3: Fließgeschwindigkeiten der einzelnen Trennsäulen in Abhängigkeit der Flussraten.

Polymercharge / Apparatur	$d_{P\text{ REM}}$ / μm		Flussrate / ml/min						
			0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1
KSP050509_B1 / A	5,34	Fließgeschwindigkeit / mm/s	0,25		0,76	1,24	1,73	2,23	2,71
P070821A7.skr / B*	4,54		0,24	0,49	0,73	1,22	1,70	2,19	2,67
KSP220409_B1 / B	3,60		0,24		0,73	1,21	1,68	2,16	2,64
KSP220409_C1 / A	3,24		0,25		0,76	1,27	1,78	2,28	2,78
KSP030609_C1 / B	2,56		0,25	0,51	0,76	1,27	1,76	2,25	2,73
KSP150210_B1 / B	2,30		0,25	0,51	0,76	1,25	1,74		
KSP280409_B1 / B	2,28		0,29	0,58	0,80				
KSP030609_B1 / A	2,08		0,26	0,51	0,77	1,28			
KSP150210_C1 / A	1,71		0,26	0,51	0,75				

*neue Kapillare

Die Fließgeschwindigkeiten sind insgesamt recht ähnlich. Nur die Säule mit dem Material „KSP280409_B1“ zeigt deutlich höhere Fließgeschwindigkeiten als die anderen Säulen. Das

lässt auf eine weniger dichte Packung schließen, was die zuvor beschriebene schlechte Peaksymmetrie bestätigen würde.

Nachfolgend wird die Bodenhöhen der einzelnen Säulen in Abhängigkeit der Flussrate betrachtet. Sie wurden berechnet, indem eine konstante Säulenlänge von 50 mm angenommen wurde. Die durch die Herstellung bedingten etwaigen Längenunterschiede wurden somit nicht berücksichtigt.

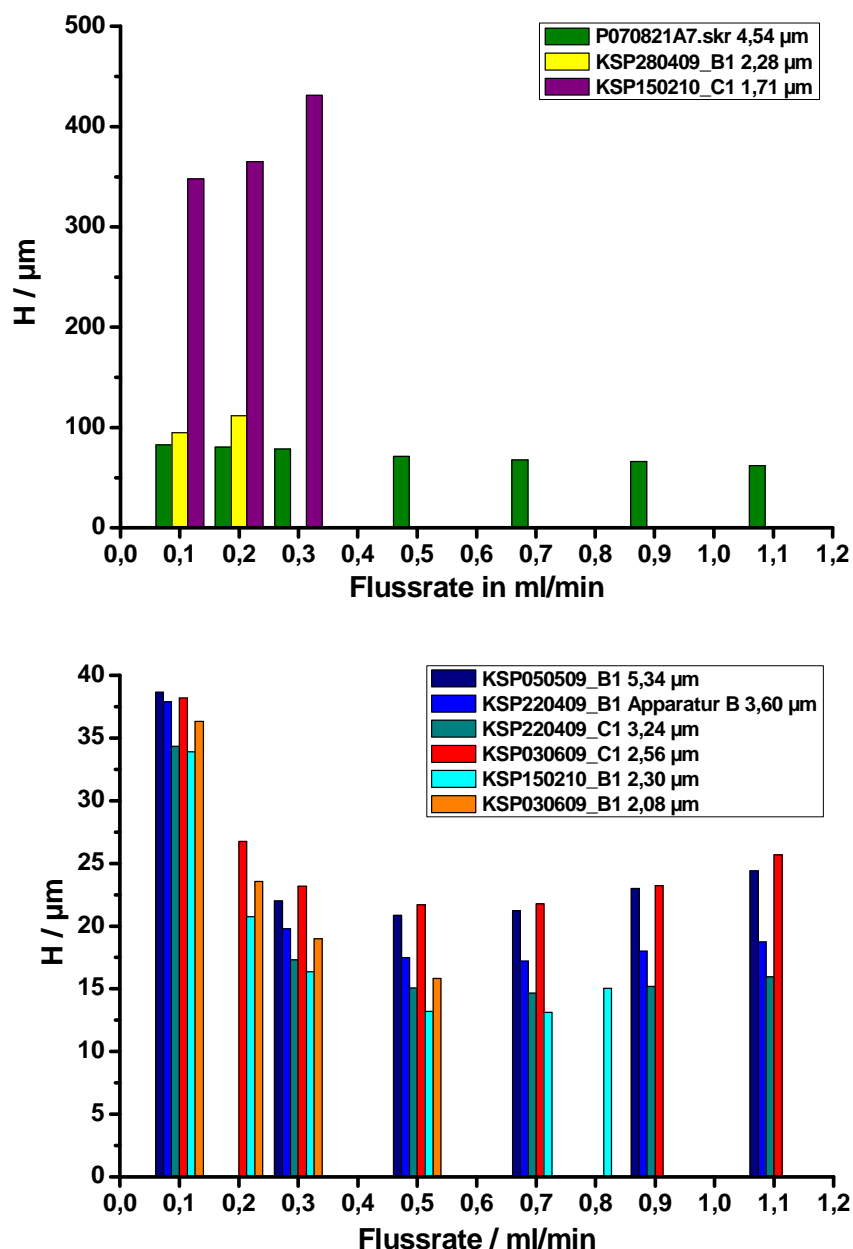


Abbildung 7-4: Vergleich der Bodenhöhen bei verschiedenen Flussraten in Abhängigkeit des mittleren Partikeldurchmessers.

Die Trennsäulen mit den Materialien „P070821A7.skr“ (4,54 µm), „KSP280409_B1“ (2,28 µm) und „KSP150210_C1“ (1,71 µm) zeigen besonders schlechte Bodenzahlen und Bodenhöhen und werden der Übersicht halber aus der übrigen Auswertung ausgenommen. Im nächsten Teilabschnitt wird auf die möglichen Ursachen des Verhaltens dieser drei Polymerchargen eingegangen.

Die mittleren Bodenhöhen für die anderen sechs Säulen sind im unteren Teil von Abbildung 7-4 dargestellt. Werden nur die vier mit blauer Farbe markierten Säulen „KSP050509_B1“ (5,34 μm), „KSP220409_B1“ (3,60 μm), „KSP220409_C1“ (3,24 μm) und „KSP150210_B1“ (2,30 μm) betrachtet, so ist der erwartete Trend, dass die Bodenhöhen mit abnehmendem Partikeldurchmesser ebenfalls abnehmen, erkennbar. Die orangefarben dargestellten Chargen „KSP030609_C1“ (2,56 μm) und „KSP030609_B1“ (2,08 μm) zeigen zwar untereinander den entsprechenden Trend, passen jedoch nicht in die Reihe der anderen vier Chargen.

Neben dem Partikeldurchmesser selbst haben vor allem die Packungsgüte der Trennsäule und die Porosität des Materials einen wichtigen Einfluss auf die Trenneffizienz. Daher wird in Tabelle 7-4 die reduzierte Bodenhöhe h , also das Verhältnis aus Bodenhöhe und mittlerem Partikeldurchmesser, betrachtet. Idealerweise sollte die reduzierte Bodenhöhe für poröse Teilchen bei einer guten Säulenpackung bei 2 liegen [40]. Dies ist jedoch für keine der untersuchten Trennsäulen der Fall. Eine Ursache hierfür kann neben der Packungsgüte allerdings auch der starke Einfluss der Packapparatur sein.

Tabelle 7-4: Vergleich der reduzierten Bodenhöhen der verschiedenen Phasen.

Polymercharge / Apparatur	$d_{\text{P REM}}$ / μm		Flussrate / ml/min							
			0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	0,8	0,9	1,1
KSP050509_B1 / A	5,34	reduzierte Bodenhöhe	7		4	4	4		4	5
P070821A7.skr / B*	4,54		18	18	17	16	15		15	14
KSP220409_B1 / B	3,60		11		6	5	5		5	5
KSP220409_C1 / A	3,24		11		5	5	5		5	5
KSP030609_C1 / B	2,56		15	11	9	9	9		9	10
KSP150210_B1 / B	2,30		15	9	7	6	6	7		
KSP280409_B1 / B	2,28		42	49						
KSP030609_B1 / A	2,08		18	11	9	8				
KSP150210_C1 / A	1,71		203	214	252					

*neue Kapillare

Es zeigt sich, dass die minimalen Werte für h drei Gruppen bilden: Eine Gruppe mit reduzierten Bodenhöhen um 5 bilden die in Abbildung 7-4 und Tabelle 7-4 blau dargestellten Chargen. Die reduzierten Bodenhöhen für die beiden orange dargestellten Chargen „KSP030609_C1“ und „KSP030609_B1“ zeigen ebenfalls sehr ähnliche Werte. Für die drei anderen Chargen wurden sehr hohe reduzierte Bodenhöhen ermittelt, die einer sehr schlechten Trenneffizienz entsprechen. Die besten Werte für die reduzierte Bodenhöhe zeigt die Charge mit den größten Partikeln.

Vermutlich würde der Trend von höheren Effizienzen bei kleineren Partikeldurchmessern sich über alle untersuchten Chargen ergeben, wenn es gelänge, durch modifizierte Packmethoden Säulen zu erzeugen, deren Werte für h einheitlich sind.

7.4. Untersuchung der Porosität der verglichenen PS/DVB-Chargen

Auch deutliche Unterschiede bezüglich der Porosität könnten dazu führen, dass die untersuchten Phasen nicht die erwarteten Ergebnisse zeigen. Daher werden in diesem Abschnitt die porösen Eigenschaften der verschiedenen Materialien direkt miteinander verglichen.

In Abbildung 7-5 sind die aus den größenausschlusschromatographischen Messungen berechneten mittleren Porendurchmesser aufgetragen. Wie nach den Ergebnissen aus Abschnitt 6.7 erwartet, zeigt sich keine Abhängigkeit der mittleren Porengröße vom mittleren Partikeldurchmesser der einzelnen Chargen. Mit 6,6 nm zeigt „KSP030609_B1“ (2,08 μm) den größten und „KSP220409_B1“ (3,60 μm) mit 4,5 nm den geringsten Wert. Die anderen Durchmesser liegen im Bereich um 6 nm.

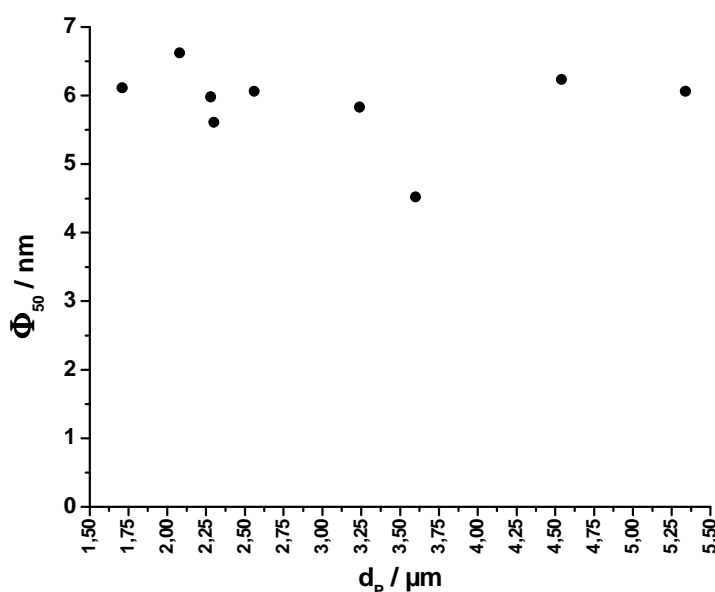


Abbildung 7-5: Vergleich der mittleren Porendurchmesser der *via* RP-HPLC untersuchten Polymere.

In Abbildung 7-6 werden die Rückstandssummenverteilungen der verschiedenen Chargen gezeigt. Im mikroporösen Bereich unterscheiden sich die Materialien kaum.

Zur besseren Übersicht ist in Abbildung 7-7 noch ein Ausschnitt der Kurven im Bereich der Meso- und Makroporen dargestellt. Während die Materialien „KSP030609_B1“, mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 2,08 μm , und „KSP030609_C1“ (2,56 μm) die höchsten Porenanteile in diesem Bereich zeigen, gibt es auch Polymere wie „KSP150210_C1“ (1,71 μm) und „KSP280409_B1“ (2,28 μm), die einen geringeren Anteil an größeren Poren zeigen.

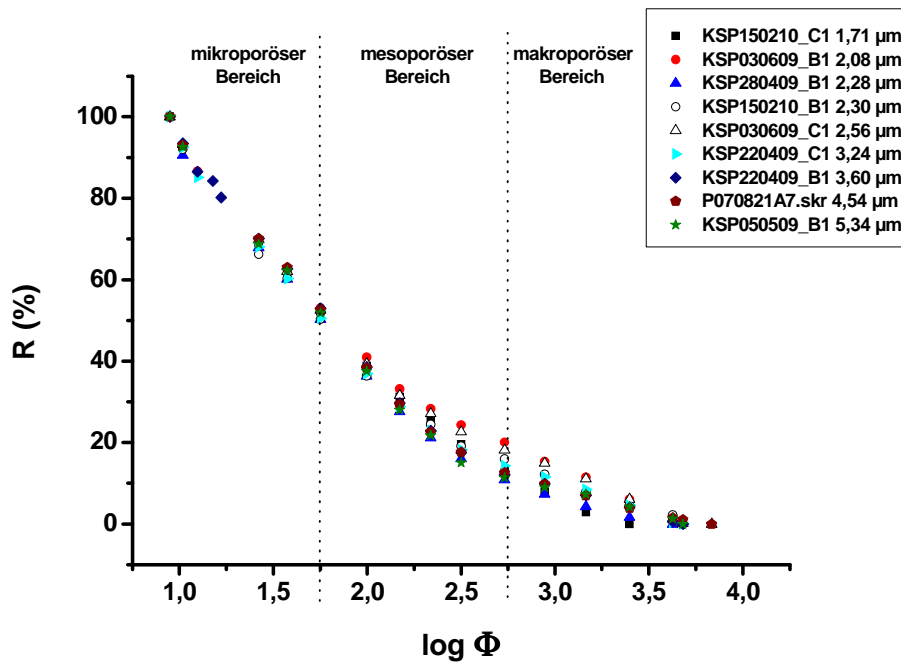


Abbildung 7-6: Rückstandssummenverteilungen der via RP-HPLC untersuchten Polymere.

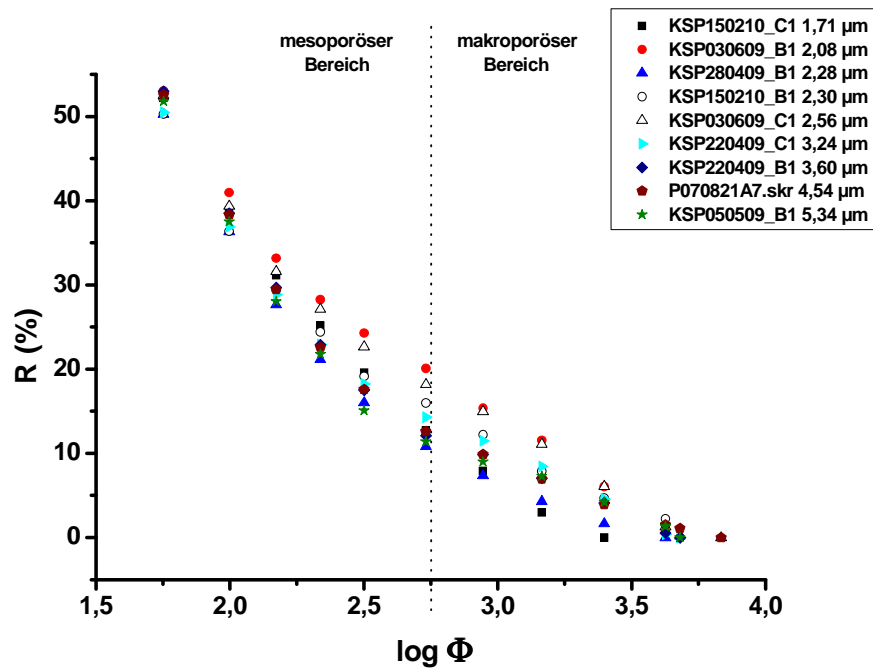


Abbildung 7-7: Ausschnitt der Rückstandssummenverteilungen aus Abbildung 7-6.

Die spezifischen Oberflächen liegen um 1000 m^2/g (s. Abb. 7-8). Nur die Trennsäule mit dem Material „KSP220409_B1“ (3,60 μm) weicht mit über 1400 m^2/g deutlich ab.

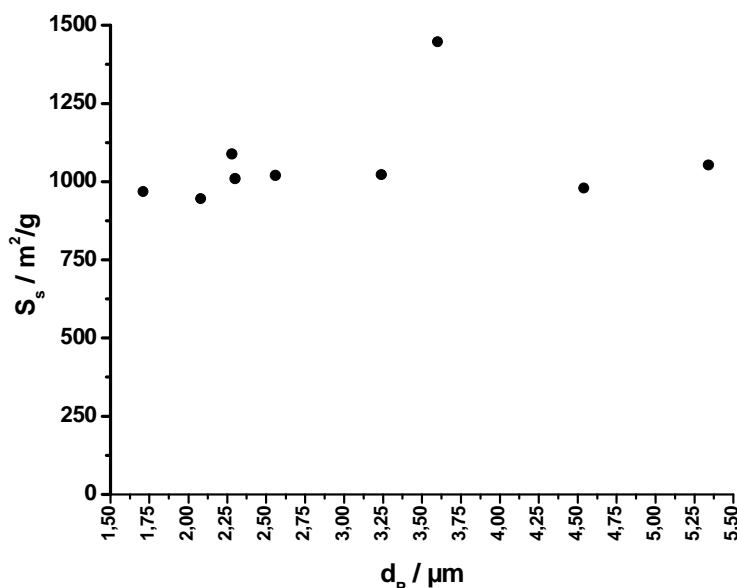


Abbildung 7-8: Vergleich der spezifischen Oberflächen der *via* RP-HPLC untersuchten Polymere.

Beim Vergleich der spezifischen Porenvolumina sowie der skelettalen und der Materialdichte ergeben sich keine auffälligen Abweichungen untereinander. Allerdings liegen die ermittelten Werte für die skelettale Dichte insgesamt etwas geringer als der von *S. Schütze* angegebene Referenzwert von 1,05 g/ml für Polystyrol [5].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die untersuchten Polymere bezüglich ihrer porösen Eigenschaften recht ähnlich verhalten. Nur die Chargen „KSP030609_B1“ und „KSP220409_B1“ weisen bezüglich ihrer mittleren Porendurchmesser und der spezifischen Oberfläche größere Abweichungen auf.

Die Unterschiede in der Trenneffizienz lassen sich somit nicht auf Unterschiede in der Porosität zurückführen. Das ist ein wichtiges Ergebnis, da es bedeutet, dass die verschiedenen Phasen hinsichtlich ihrer Trenneffizienzen überhaupt miteinander verglichen werden können, obwohl sich die Porositäten unterscheiden. Denn zwei PS/DVB-Chargen mit unterschiedlichem Partikeldurchmesser, aber gleicher Porosität herzustellen, scheint quasi unmöglich, da, wie in Abschnitt 6 beschrieben, sowohl der verwendete Saatlatex als auch die Menge an organischer Phase einen Einfluss auf die Porosität der hergestellten Chargen haben.

7.5. Untersuchung der Säulenpackung

Wie schon mehrfach erwähnt, werden die unerwartet schlechten Effizienzen, die einige der untersuchten Trennsäulen zeigten, mit einer schlechten Packungsgüte in Verbindung gebracht. Daher werden in Tabelle 7-5 die wichtigsten Parameter beim Packprozess aufgeführt.

Auffällig sind beispielsweise die sehr unterschiedlichen Packzeiten, die benötigt wurden, um das angestrebte Durchflussvolumen von ca. 250 ml zu erreichen. Während durch die Phase „KSP050509_B1“ innerhalb von vier Stunden 265 ml gepresst werden konnten, dauerte es für „P070821A7.skr“ rund sieben Stunden, um ein ähnliches Durchflussvolumen zu erreichen,

obwohl sich die Partikeldurchmesser nur wenig unterscheiden und sich selbst die kleineren Chargen „KSP220409_B1“ und „KSP220409_C1“ in sechs bis acht Stunden packen ließen. Die beiden Chargen mit den schlechtesten Peakformen und Effizienzen, „KSP280409_B1“ und „150210_C1“ erreichten in mehr als zehnstündiger Packdauer nur einen Bruchteil des angestrebten Durchflussvolumens.

Tabelle 7-5: Daten zum Packen der RP-HPLC-Säulen.

Polymercharge	d _P REM / µm	Packdruck Packdauer	Durchfluss- volumen	Wartezeit bis zum Abnehmen von der Apparatur	Herausquellen des gepackten Bettes
KSP050509_B1	5,34	51 – 50 MPa 240 min	265 ml	30 min	unbekannt
P070821A7.skr	4,54	52 – 52 MPa 423 min	259 ml	30 min	ca. 8 mm
KSP220409_B1	3,60	51 – 50 MPa 471 min	252 ml	30 min	ca. 5 mm
KSP220409_C1 von D. Urban gepackt	3,24	51 – 50 MPa 360 min	249 ml	30 min	unbekannt
KSP030609_C1	2,56	51 – 50 MPa 640 min	258 ml	30 min	ca. 5 mm
KSP150210_B1	2,30	51 – 50 MPa 660 min	202 ml	30 min	ca. 6 mm
KSP280409_B1	2,28	52 – 52 MPa 639 min	75 ml	56 min (bei 2 MPa Restdruck geöffnet)	ca. 6 mm
KSP030609_B1	2,08	51 – 51 MPa 600 min	126 ml	30 min	ca. 10 mm
KSP150210_C1	1,71	51 – 50 MPa 657 min	65 ml	72 min	ca. 20 mm

In der vorletzten Spalte ist angegeben, wie lange die Säulen nach dem Abstellen des Druckes noch an der Packapparatur verblieben. Laut Vorschrift sollten dies 30 Minuten sein. Bei Säulen mit größeren Partikeln, wie derjenigen mit dem Material „KSP050509_B1“, baute sich der Druck von ca. 50 MPa schon nach etwa zehn Minuten komplett ab. Die Säulen, die mit „KSP280409_B1“ und mit „KSP150210_C1“ gepackt wurden, konnten hingegen erst nach einer längeren Wartezeit von der Apparatur gelöst werden, da sich der Druck nur sehr langsam abbaute. Die mit dem Material „KSP150210_C1“ gepackte Trennsäule benötigte dafür beispielsweise rund eine Stunde. Als diese Trennsäule schließlich von der Packapparatur abgehängt und kurz liegen gelassen wurde, quollen insgesamt ca. 2 Zentimeter des Packungsbettes wieder aus dem Säulenkörper heraus. Auch bei anderen Säulen wurde dieses Entspannen der offenbar stark komprimierten Phase beobachtet. Allerdings geschah dies dort in deutlich geringerem Umfang, wie die letzte Spalte in Tabelle 7-5 es zeigt.

Idealerweise müsste für jedes Polymer eine eigene, optimierte Packprozedur entwickelt werden, um die jeweils bestmögliche Packung zu erreichen. Außerdem sollte versucht werden, die Säulen möglichst schnell mit Schraubkappen zu versehen, um den aufgebauten Druck und die Packungsstruktur aufrecht zu erhalten.

7.5.1. Staudrücke

In den beiden Graphen in Abbildung 7-9 sind die bei verschiedenen Flussraten beobachteten Staudrücke aufgetragen. Bei einigen Phasen zeigt sich, dass im gemessenen Bereich kein linearer Zusammenhang besteht, was darauf hinweist, dass das Packungsbett verschoben wird.

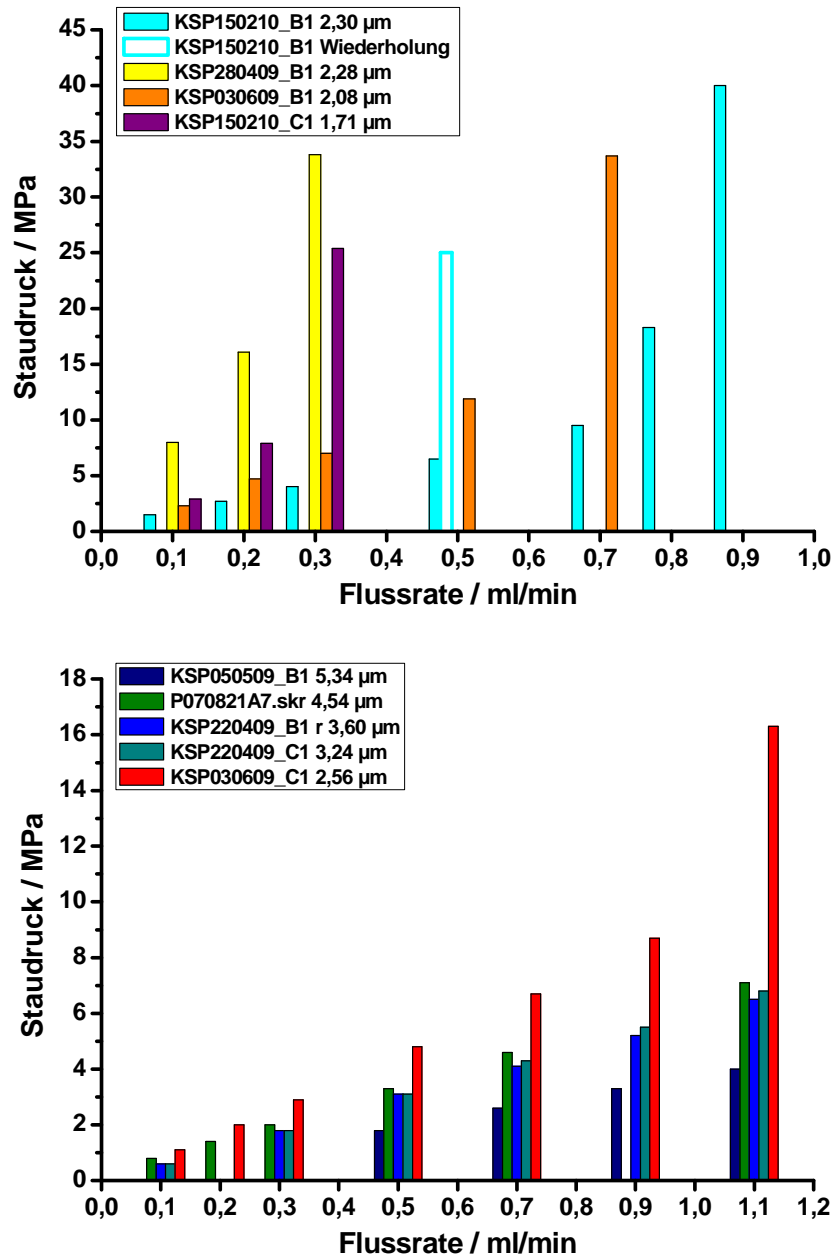


Abbildung 7-9: Beobachtete Staudrücke der untersuchten Trennsäulen bei verschiedenen Flussraten.

Die Säulen mit den Materialien „KSP050509_B1“, „P070821A7.skr“, „KSP220409_B1“ und „KSP220409_C1“ zeigen im betrachteten Flussratenbereich den erwarteten linearen Anstieg des Druckes, was auf stabile Säulenpackungen hinweist. „KSP030609_C1“ zeigt bis zu einer Flussrate von 0,9 ml/min ebenfalls einen linearen Druckanstieg. Bei einer Erhöhung auf 1,1 ml/min jedoch wird die Packung leicht zusammengedrückt und der Druck nimmt stärker zu als zuvor. Dass sich ein solches Zusammenpressen der Phase dauerhaft auf die Trennsäule auswirkt, zeigt das Beispiel der Säule „KSP150210_B1“. Nachdem der Staudruck bei einer Flussrate von 0,9 ml/min auf mehr als 40 MPa anstieg, sodass die Messung abgebrochen

werden musste, wurde erneut bei 0,5 ml/min gemessen. Der Staudruck, der bei dieser Flussrate zuvor bei 6,5 MPa gelegen hatte, lag durch die Veränderung des Packungsbettes nun bei ca. 25 MPa.

Da die PS/DVB-Partikel aufgrund ihres hohen Quervernetzungsgrades als relativ stabil und starr angenommen wurden, ist eine so starke Komprimierbarkeit der Packungsbetten unerwartet. Bei den Phasen, die später aus den Säulenkörpern herausgedrückt wurden, waren im Packungsbett keine Hohlräume, die auf Lufteinschlüsse während des Packprozesses hindeuten würden, erkennbar. Daher wird vermutet, dass durch die hohen Staudrücke Agglomerate, die im Packungsbett vorhanden waren, zerstört wurden und dass einzelne Partikel durch die hohen Drücke zerbrochen sind. Beides kann zur Entstehung von Lücken und zu einer Verschiebung des Packungsbettes führen. Alternativ könnte es während des Packprozesses zur Bildung von feinsten Gasbläschen im Packeluenten gekommen sein, die später eine Verschiebung der Säulenpackung ermöglichten. Da die Säulen nach dem Packen mit dem Messeluenten eingespült wurden, werden nachträgliche Quelleffekte ausgeschlossen. Die höchsten Staudrücke zeigt die Säule mit dem Material „KSP280409_B1“, was ebenfalls unerwartet ist, da sich Staudruck und Partikelgröße ansonsten, mit Ausnahme der Charge „P070821A7.skr“, wie erwartet antiproportional zueinander verhalten.

7.5.2. Packungsdichte

Aufgrund der beschriebenen Beobachtungen wurde angenommen, dass die Packungsbetten der einzelnen Säulen unterschiedlich dicht sein müssen. Daher wurden einige Säulen mittels Größenausschlusschromatographie auf ihre Zwischenkornporosität ε_0 hin untersucht, die als Maß für die Packungsdichte dient. Sie kann nach Gleichung 7-1 aus dem Verhältnis vom Zwischenkornvolumen V_0 zum Säulenvolumen V_c ermittelt werden.

$$\varepsilon_0 = \frac{V_0}{V_c} \quad (\text{Gleichung 7-1})$$

Das Säulenvolumen wurde für alle Säulenkörper gleich angenommen und zu 0,63 ml berechnet. Das Zwischenkornvolumen wurde ermittelt, indem die Säulen auf Tetrahydrofuran umgespült und mit einigen der für die inverse SEC verwendeten langkettigen Analyten untersucht wurden.

Die Messungen wurden bei 303 K und einer Flussrate von 0,2 ml/min durchgeführt.

Die Säulen mit den Phasen „KSP150210_C1“ und „P070821A7.skr“ wurden nicht untersucht. Die Trennsäulen „KSP030609_B1“, „KSP280409_B1“ und „KSP150210_B1“ konnten aufgrund ihrer hohen Staudrücke nicht untersucht werden. Da jedoch bei der in Abschnitt 6 beschriebenen Untersuchung der Porosität Säulen dieser Polymere mit den Dimensionen 4 mm Innendurchmesser und 250 mm Trennstreckenlänge *via* inverser SEC gemessen werden konnten, weist das darauf hin, dass das Packen im Ultraschallbad und mit hohem Durchflussvolumen zu sehr viel dichteren Packungsbetten führt als die zuvor angewendete Packmethode.

Die erhaltenen Ergebnisse für die übrigen vier Säulen sind in Tabelle 7-6 angegeben.

Tabelle 7-6: Ermittelte Zwischenkornporositäten einiger RP-HPLC-Säulen.

Polymercharge	d_p REM / μm	V_0 / ml	ϵ_0
KSP050509_B1	5,34	0,39	0,61
KSP220409_B1	3,60	0,39	0,62
KSP220409_C1	3,24	0,37	0,59
KSP030609_C1	2,56	0,37	0,59

Demnach unterscheiden sich die Trennsäulen bezüglich ihrer Zwischenkornporosität kaum voneinander. Auch bei der Phase „KSP030609_C1“, bei der aufgrund des sich stärker verändernden Staudruckes ein verdichtetes Säulenbett erwartet wurde, zeigt sich keine Auffälligkeit.

Ob für die beobachteten Ergebnisse ein unterschiedliches Quellverhalten in THF und im zuvor verwendeten Acetonitril-Gemisch oder die geometrischen Unterschiede der einzelnen Säulenkörper verantwortlich waren, konnte nicht ermittelt werden.

7.6. Zusammenfassung der Ergebnisse

Nachdem die verschiedenen Polymerchargen wie in Abschnitt 6 beschrieben hergestellt worden waren, erfolgte in diesem Abschnitt eine erste Untersuchung hinsichtlich der chromatographischen Leistungsfähigkeit. Unter Umkehrphasen-Bedingungen wurden einige der Polymere ohne weitere Funktionalisierung untersucht.

Zunächst erfolgten im Rahmen eines Vertiefungsprojektes die Entwicklung einer Methode zum Packen dichter Säulenbetten und die Festlegung der chromatographischen Methodik. Es erwies sich zumindest für Chargen mit größeren Partikeln als vorteilhaft, während des Packprozesses eine Behandlung im Ultraschallbad durchzuführen, um eine möglichst dichte und gleichmäßige Packung zu erreichen.

Für Polymere mit kleinen Partikeldurchmessern muss noch eine weitere Anpassung des Prozesses erfolgen, da teilweise trotz sehr langer Packdauer nur kleine Durchflussvolumina erhalten werden konnten. Außerdem zeigten die Trennsäulen sehr hohe Staudrücke, so dass sie nur bedingt zum Einsatz in der Chromatographie tauglich waren. Interessant wäre hier der Einsatz eines UHPLC-Systems, womit die Leistungsfähigkeit näher untersucht werden könnte.

Bei den mit unterschiedlichen Flussraten durchgeführten Messungen wurde allerdings beobachtet, dass die Packbetten bei sehr hohen Staudrücken verformbar sind, was zu einem dauerhaften Verlust an Trenneffizienz führt. Chargen mit kleinen Partikeldurchmessern sind aufgrund der höheren Staudrücke stärker betroffen als Chargen mit größeren Partikeldurchmessern. Bevor also weitergehende Untersuchungen an UHPLC-Systemen angestrebt werden können, müsste zunächst die Güte der Packungsbetten erhöht werden, so dass sie den hohen Drücken standhalten können.

Bezüglich eines Zusammenhanges zwischen Bodenhöhe und mittlerem Partikeldurchmesser trat kein einheitlicher Trend auf. Beim Vergleich der reduzierten Bodenhöhen zeigten jedoch Phasen mit ähnlichen Werten den erwünschten Trend der zunehmenden Effizienz mit sinkendem Partikeldurchmesser. Daher wird vermutet, dass die beobachteten Unterschiede aus verschiedenen Packungsgüten der Trennsäulen resultieren. Hier besteht die zukünftige Aufgabe in der individuellen Modifizierung der Packprozesse, so dass eine gute Packungsgüte für alle Partikelgrößen erhalten werden kann. Neben dem Partikeldurchmesser spielt allerdings auch die Qualität der Polymercharge an sich eine wichtige Rolle für den Packprozess. Vorhandene Agglomerate oder Bruchstücke müssen vor dem Packen entfernt werden.

Ein Vergleich der porösen Eigenschaften lieferte ein recht einheitliches Bild aller untersuchten Phasen. Die trotzdem beobachteten Unterschiede konnten nicht in direkten Zusammenhang mit der chromatographischen Effizienz gebracht werden. Das bedeutet, dass stationäre Phasen, die über die in Abschnitt 6 beschriebenen Wege hergestellt wurden, miteinander verglichen werden können, auch wenn kleinere Abweichungen bei der Porosität auftreten.

8. Untersuchung der sphärischen Phasen mittels IC

In diesem Abschnitt wird beschrieben, welche Phasen mit Anionenaustauschern funktionalisiert wurden und welche Ergebnisse bei den entsprechenden Untersuchungen erhalten wurden.

Neben verschiedenen Messreihen werden auch Experimente zur Verbesserung der Säulenpackung beschrieben. Außerdem wird die Porosität der Ausgangsmaterialien untersucht.

8.1. Funktionalisierung

Um die hergestellten Polymerchargen auf ihre Tauglichkeit als stationäre Phasen in der Ionenaustauschchromatographie hin untersuchen zu können, wurden sie in einer Pfropfpolymerisation mit VB-DEMA (s. Abschnitt 3.4) funktionalisiert. Die Einzelsynthesen sind im experimentellen Teil in Abschnitt 11.4.7 aufgeführt.

Da die effektiven Austauschkapazitäten der Trennsäulen sich bezüglich der Retentionszeiten der Analyten um nicht mehr als 30% voneinander unterscheiden sollten, wurden von fast allen Chargen zunächst 3-g-Ansätze funktionalisiert. Die daraus hergestellten Trennsäulen wurden bei einer Flussrate von 0,5 ml/min mit einem 3,5 mmol/l Natriumcarbonateluente bei 314 K untersucht. Als Analyten dienten die sieben Standardanionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat, Sulfat und Phosphat, die aus den Natriumsalzen angesetzt worden waren. Ihre Konzentration betrug je 10 mg/l. Die Elution erfolgte in der angegebenen Reihenfolge, wobei Phosphat im basischen Eluenten vermutlich nicht vollständig deprotoniert vorlag.

Aus dem Vergleich der erhaltenen Chromatogramme wurden anschließend 8-g-Ansätze entwickelt. Bei diesen Ansätzen wurde die zugegebene Menge an VB-DEMA gegenüber dem jeweiligen 3-g-Ansatz derselben Charge so angepasst, dass gegebenenfalls eine Verminderung oder eine Steigerung der Kapazität zu erwarten war.

Insgesamt wurden Trennsäulen von den in Tabelle 8-1 angegebenen funktionalisierten Chargen gepackt und untersucht. Sie sind anhand der mittleren Partikeldurchmesser geordnet. Bei „P070627A.wk“ handelt es sich um eine Referenzcharge, die von *W. Kressig* hergestellt wurde, indem eine erhöhte Saatlatexmenge zur Verringerung des Partikeldurchmesser verwendet wurde.

Die fett gedruckten Phasen wurden weitergehend untersucht, was heißt, dass mit ihnen ionenchromatographische Messungen bei verschiedenen Flussraten und auf einer zweiten Apparatur stattfanden. Die entsprechende Auswertung wird in den Abschnitten 8.3.5 bis 8.3.7 vorgenommen.

In der zweiten Tabellenspalte sind die Bezeichnungen des eingesetzten Polymermaterials gezeigt, so dass ein Bezug zu den beiden vorangehenden Abschnitten besteht.

Tabelle 8-1: Ionenchromatographisch untersuchte Phasen und verwendete Polymerchargen; die weitergehend untersuchten Phasen sind fett markiert.

Stationäre Phase	Polymercharge	$d_{P\text{ REM}} / \mu\text{m}$
E05B1	KSP050509_B1	5,34
EP07.skr	P070821A7.skr	4,54
E04D2	KSP040308_D2	4,47
E22B1	KSP220409_B1	3,60
EP07.wk	P070627A.wk	3,45
E22C1	KSP220409_C1	3,24
E28C1	KSP280409_C1	2,97
E10B1	KSP100210_B1	2,69
E03C1	KSP030609_C1	2,56
E15B1	KSP150210_B1	2,30
E28B1	KSP280409_B1	2,28
E10C1	KSP100210_C1	2,10
E03B1	KSP030609_B1	2,08
E15C1	KSP150210_C1	1,71

Beim Messen der jeweils ersten Säulen, die aus den 8-g-Ansätzen gepackt wurden, ergaben sich für Sulfat bei einer Flussrate von 0,5 ml/min und einer Temperatur von 314 K die in Tabelle 8-2 aufgeführten Nettoretentionszeiten. Sulfat wurde gewählt, da es sich dabei um einen spät eluierenden Analyten handelt. Wie unter Abschnitt 8.3.4 beschrieben ist dies wichtig, um apparative Einflüsse gering zu halten.

Tabelle 8-2: Vergleich der Nettoretentionszeiten für Sulfat (Flussrate: 0,5 ml/min; T: 314 K).

Stationäre Phase	Nettoretentionszeit / min
E05B1_8g	24,07
E22C1_8g	25,02
E22B1_8g	25,98
EP07.wk_3g	26,04
E15C1_8g	26,75
E03B1_8g	27,01
E04D2_8g	27,54
E10C1_8g	28,77
E28C1_8g	28,96
E03C1_8g	29,09
E10B1_8g	29,29
EP07.skr_3g	29,36
E15B1_8g	29,90
E28B1_8g	30,33

Von den beiden Chargen „EP07.skr“ und „EP07.wk“ wurden nur 3-g-Ansätze gekocht, da zu wenig Material vorhanden war. Durch den Anhang „3g“ bzw. „8g“ wird im Folgenden immer gekennzeichnet, um welchen Ansatz es sich handelt.

Die Trennsäule mit dem Material „E05B1_8g“, das den größten mittleren Partikeldurchmesser hat, weist die geringste Austauschkapazität auf. Die höchste Kapazität hat die mit „E28B1_8g“ befüllte Säule. Sie zeigt die längste Nettoretentionszeit für Sulfat.

Für die hier betrachteten Trennsäulen wurde die Vorgabe, dass sich die Austauschkapazitäten nicht um mehr als 30% voneinander unterscheiden sollen, erfüllt.

Da die Gesamtmasse des in den einzelnen Trennsäulen enthaltenen Polymers nicht bestimmt wurde, kann keine direkte Aussage über die Kapazität der einzelnen Chargen an sich oder eine Korrelation von Partikeldurchmesser oder spezifischer Oberfläche zur Kapazität getroffen werden. Da außerdem bekannt ist, dass die PEEK-Säulenkörper sich durch die Herstellungs- und Bearbeitungsprozesse weder hinsichtlich ihrer Trennstreckenlänge noch hinsichtlich ihres Innendurchmessers gleich einstellen lassen, muss beachtet werden, dass die in den folgenden Abschnitten angegebenen Ergebnisse nie als absolut betrachtet werden können, sondern eher als Trends oder Richtwerte zu verstehen sind. Idealerweise hätte jede Polymercharge in jedem Säulenkörper untersucht werden müssen. Dies war jedoch aus zeitlichen Gründen nicht möglich. Da aber erhaltene Trends unabhängig von den Absolutwerten vergleichbar bleiben, kann die Varianz der Säulenkörper und enthaltenen Materialmengen vernachlässigt werden.

Einzelheiten zu den verschiedenen Packmethoden der Trennsäulen werden in den folgenden Abschnitten an geeigneter Stelle direkt aufgeführt.

8.2. Charakterisierung der funktionalisierten Chargen

Neben der Charakterisierung der noch nicht funktionalisierten Materialien waren vor allem die Eigenschaften der funktionalisierten Phasen von großem Interesse. Das wichtigste Charakteristikum war dabei das Verhalten beim Einsatz als stationäre Phase in der Ionenaustauschchromatographie. Diesen Untersuchungen wird ein eigener Teilabschnitt, Abschnitt 8.3, gewidmet, da dabei einige Effekte auftraten, die so nicht erwartet worden waren, weswegen weitergehende Untersuchungen, welche beispielsweise das Packen der Trennsäulen betrafen, unternommen werden mussten.

Im vorliegenden Abschnitt wird daher nur die Untersuchung einiger Phase unter dem Rasterelektronenmikroskop beschrieben. Die Materialien wurden zuvor funktionalisiert, in Säulenkörper gepackt, als IC-Phase verwendet und nach einigen Messungen wieder aus dem Säulenkörper ausgedrückt.

8.2.1. Rasterelektronenmikroskop

Um zu sehen, ob sich der Funktionalisierungsschritt negativ auf die Partikelqualität auswirkt, wurden einige Trennsäulen der anfänglichen Messreihen nach dem Messen ausgedrückt und die getrockneten Phasen unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Den so erhaltenen

Aufnahmen sind in den folgenden Abbildungen die Aufnahmen der gesiebten, aber noch nicht funktionalisierten Chargen gegenübergestellt.

Für das Material „E040D2_8g“ ist in Abbildung 8-1 eine deutliche Verschlechterung der Qualität erkennbar. Das Polymer wurde aus dem offenbar defekten Saatlatex „S260401-3“ (s. Abschnitt 5 und 6) hergestellt und ist vermutlich weniger stabil als die anderen Chargen, so dass die Partikel bei mechanischer Belastung leichter zerbrechen.

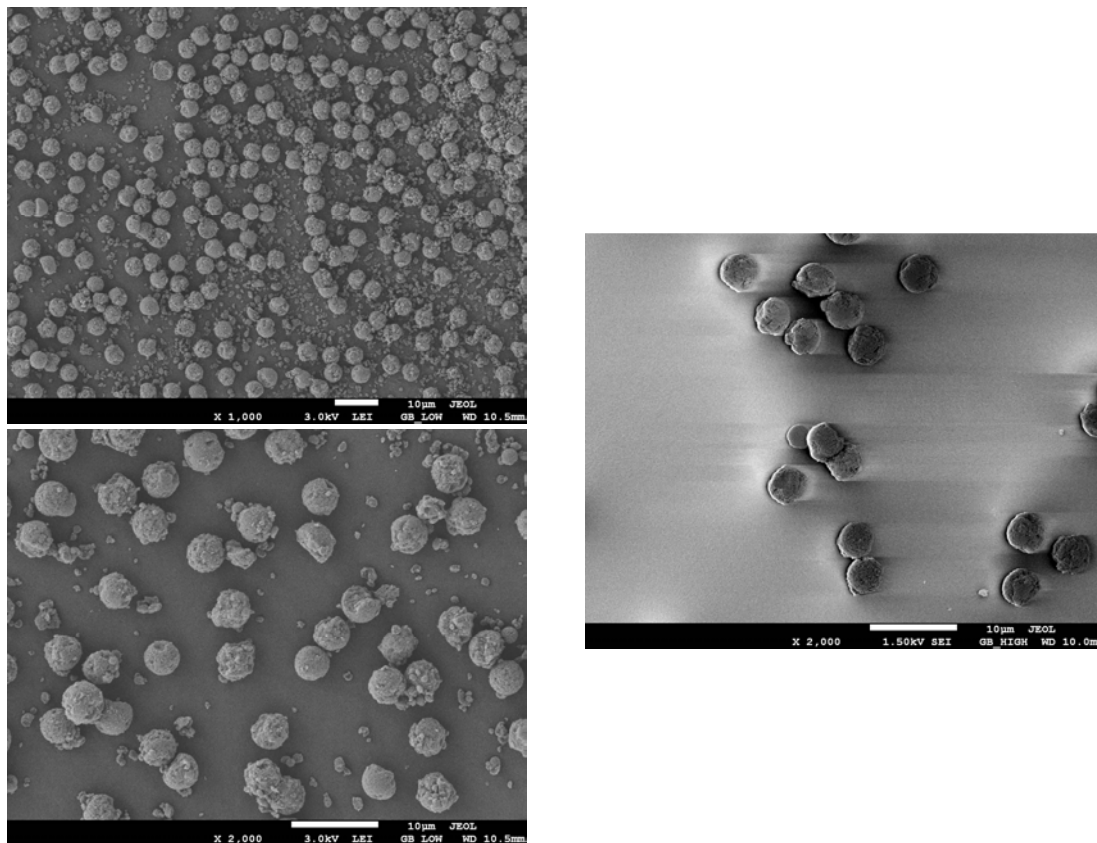


Abbildung 8-1: Vergleich des funktionalisierten Materials „E04D2_8g“ nach dem Ausdrücken aus dem Säulenkörper (links) und des gesiebten Materials „KSP040308_D2“ (rechts) bei 1.000facher und 2.000facher Vergrößerung.

Bei den Phasen „E22B1_8g“, „E28B1_8g“ und „E28C1_8g“ zerbrechen die Partikel nicht, sondern es treten vermehrt kleinere Defekte, die wie Löcher wirken, auf (s. Abb. 8-2 bis 8-4). Daher liegt auch nicht so viel Partikelbruch vor, wie bei „E04D2_8g“. Ein ähnliches Bild wurde in Abschnitt 6 bereits für die noch nicht funktionalisierte Phase „KSP050509_B1“ beschrieben. Allerdings konnte dort von einem Agglomerieren während der *Ugelstad*-Synthese ausgegangen werden. Es wird vermutet, dass die eben betrachteten Partikel während der Funktionalisierung durch homopolymerisiertes VB-DEMA miteinander verklebt wurden, wie es ansatzweise in Abbildung 8-10 zu erkennen ist. Beim anschließenden Auseinanderreißen könnten die beobachteten Schadstellen entstanden sein.

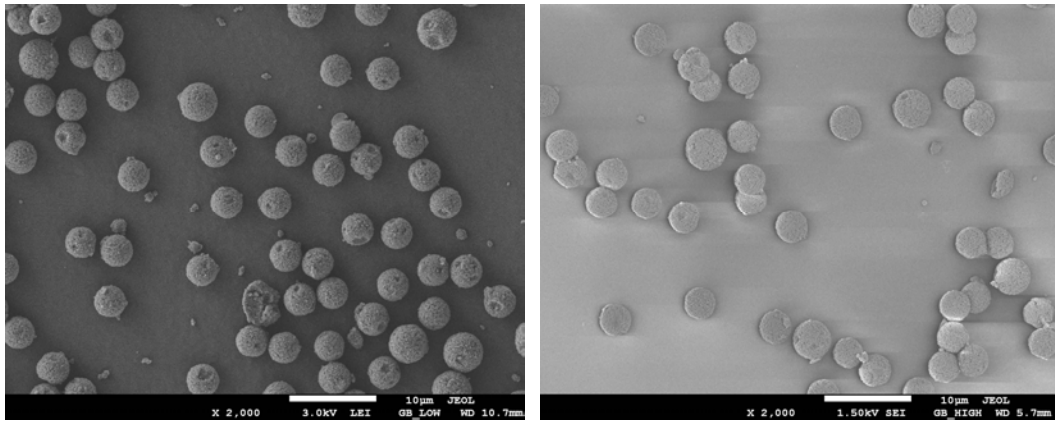


Abbildung 8-2: Vergleich des funktionalisierten Materials „E22B1_8g“ nach dem Ausdrücken aus dem Säulenkörper (links) und des gesiebten Materials „KSP220409_B1“ (rechts) bei 2.000facher Vergrößerung.

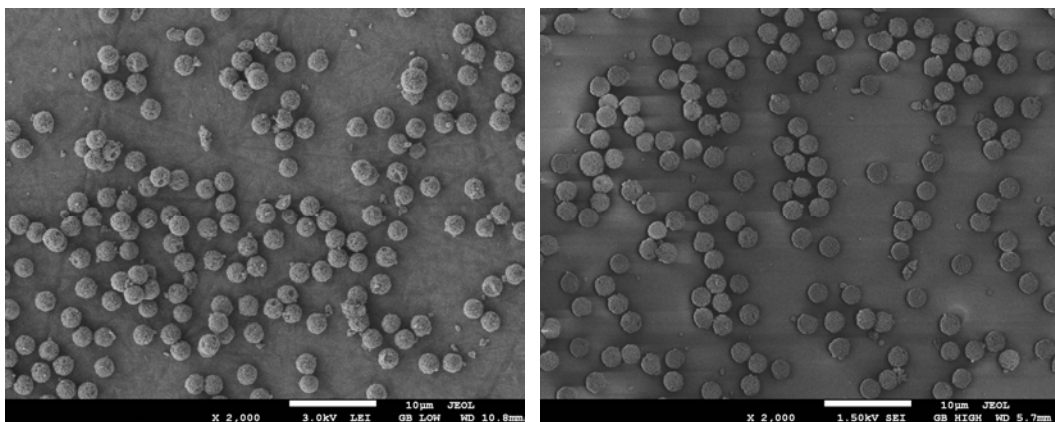


Abbildung 8-3: Vergleich des funktionalisierten Materials „E28B1_8g“ nach dem Ausdrücken aus dem Säulenkörper (links) und des gesiebten Materials „KSP280409_B1“ (rechts) bei 2.000facher Vergrößerung.

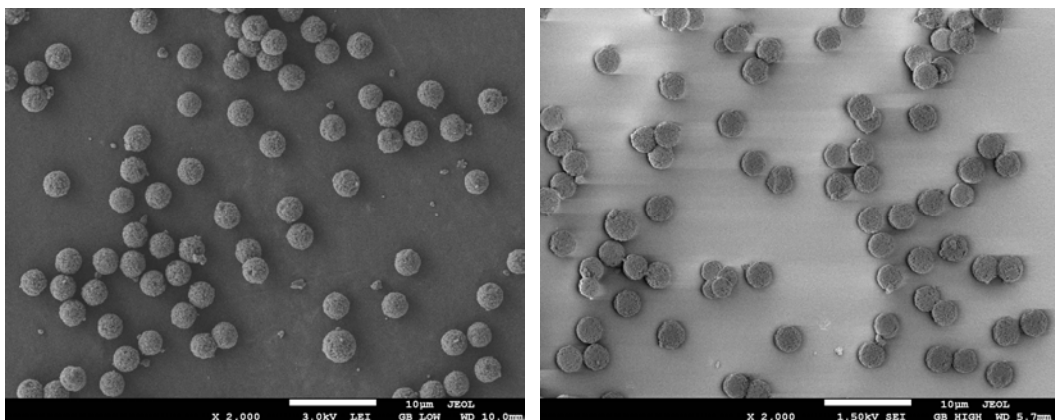


Abbildung 8-4: Vergleich des funktionalisierten Materials „E28C1_8g“ nach dem Ausdrücken aus dem Säulenkörper (links) und des gesiebten Materials „KSP280409_C1“ (rechts) bei 2.000facher Vergrößerung.

Bei den Phasen „EP07.skr_3g“, „E22C1_8g“, „E03B1_8g“, „E03C1_8g“ und „E05B1_8g“ lassen sich vor und nach der Funktionalisierung und dem Packen keine deutlich sichtbaren Veränderungen beobachten. Die Aufnahmen sind in den Abbildungen 8-5 bis 8-9 gezeigt.

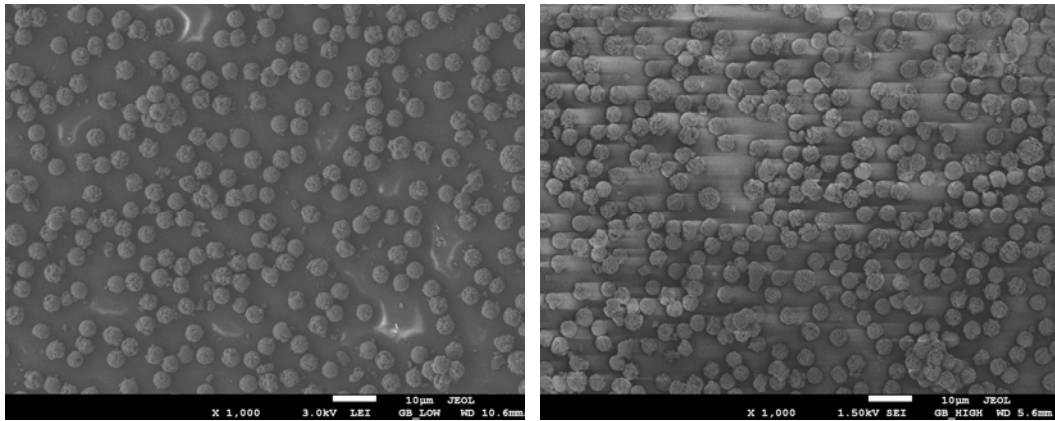


Abbildung 8-5: Vergleich des funktionalisierten Materials „EP07.skr_3g“ nach dem Ausdrücken aus dem Säulenkörper (links) und des gesiebten Materials „P070821A7.skr“ (rechts) bei 1.000facher Vergrößerung.

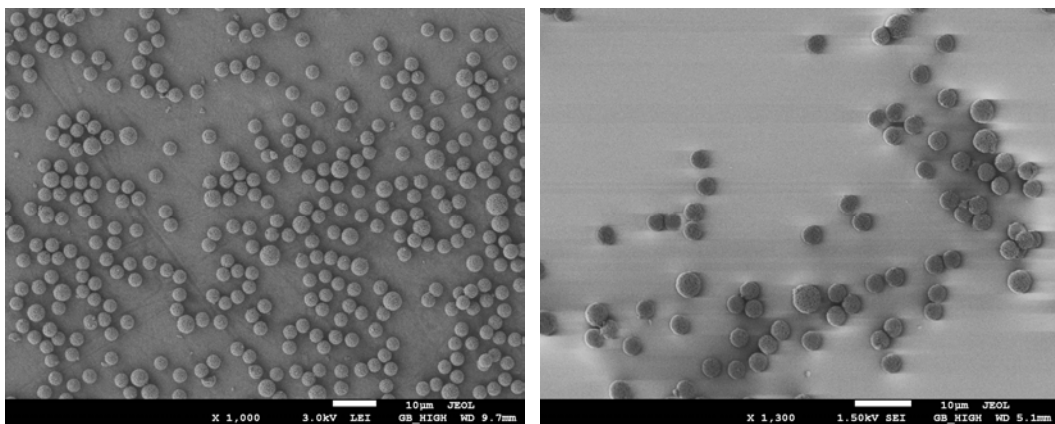


Abbildung 8-6: Vergleich des funktionalisierten Materials „E22C1_8g“ nach dem Ausdrücken aus dem Säulenkörper (links) und des gesiebten Materials „KSP220409_C1“ (rechts) bei 1.000facher und 1.300facher Vergrößerung.

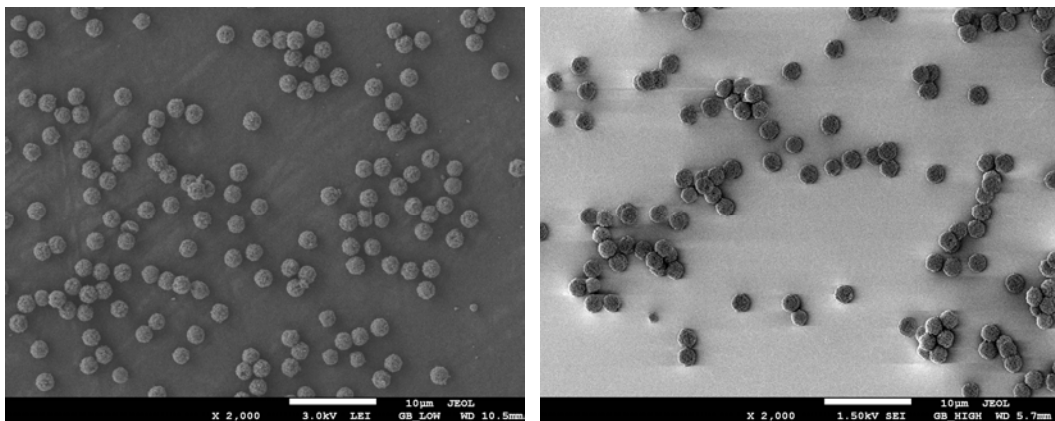


Abbildung 8-7: Vergleich des funktionalisierten Materials „E03B1_8g“ nach dem Ausdrücken aus dem Säulenkörper (links) und des gesiebten Materials „KSP030609_B1“ (rechts) bei 2.000facher Vergrößerung.

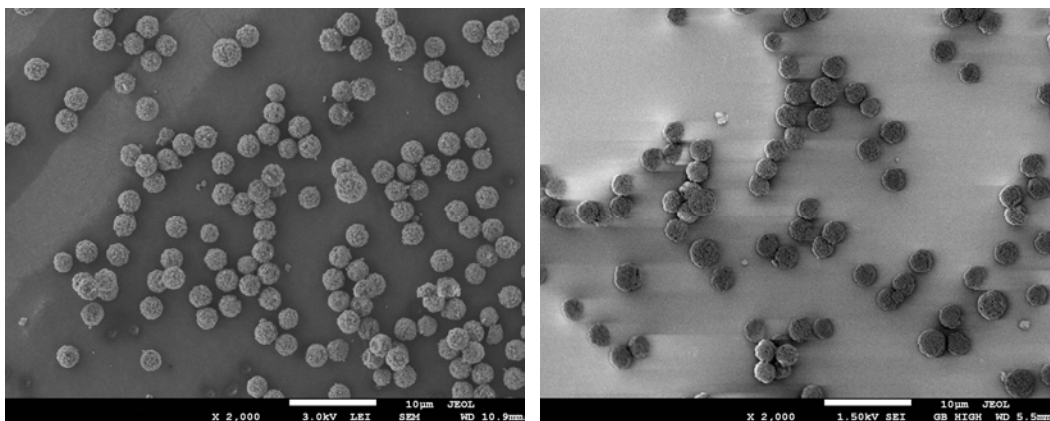


Abbildung 8-8: Vergleich des funktionalisierten Materials „E03C1_8g“ nach dem Ausdrücken aus dem Säulenkörper (links) und des gesiebten Materials „KSP030609_C1“ (rechts) bei 2.000facher Vergrößerung.

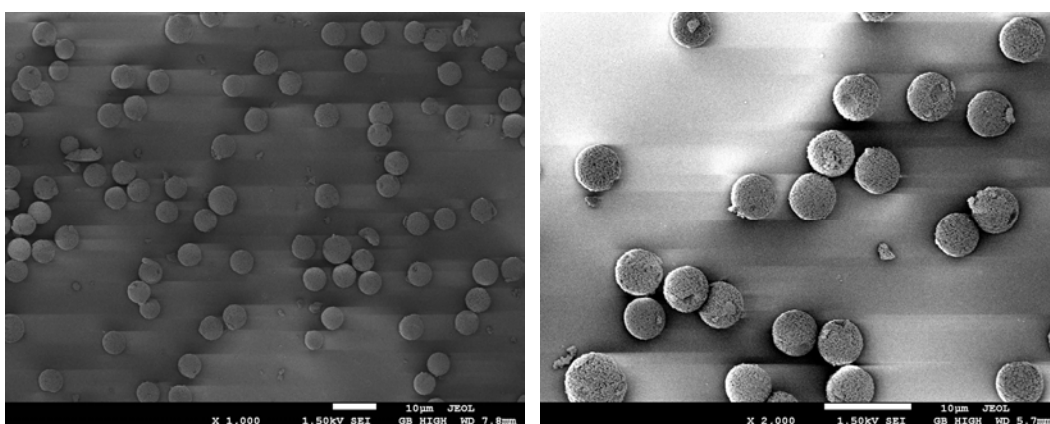


Abbildung 8-9: Vergleich des funktionalisierten Materials „E05B1_8g“ nach dem Ausdrücken aus dem Säulenkörper (links) und des gesiebten Materials „KSP050509_B1“ (rechts) bei 1.000facher und 2000facher Vergrößerung.

„E10B1_8g“, „E10C1_8g“ und „E15C1_8g“ neigen offenbar dazu, im funktionalisierten Zustand Agglomerate zu bilden. In Abbildung 8-10 scheint es, als ob die Partikel auf einer klebrigen Substanz haften. Vermutlich handelt es sich dabei um während der Funktionalisierungsreaktion aufgetretene Homopolymerisate des Ionomers, die nicht aus dem System entfernt werden konnten. Solche Agglomerate führen dazu, dass die Säulenpackung ungleichmäßig wird. Durch das von *M. Raskop* und *S. Schütze* beschriebene Sedimentationsverfahren in geschlossenen Rohren können Agglomerate nicht entfernt werden, sondern nur leichte Bruchstücke [5, 6]. Auch sinken die Partikel in der beschriebenen Matrix zu schnell nach unten, so dass eine unvollständige Separation der Gewichtsklassen stattfindet. Um die Materialien nach der Funktionalisierung erfolgreich aufarbeiten zu können, müsste vielmehr ein Sedimentationsrohr, welches am unteren Ende mit einem Auslass versehen ist, verwendet werden. Wenn die Sedimentation dann in einer Matrix mit sehr hoher Dichte ausgeführt würde, könnten die schnell sinkenden, schweren Agglomerate entfernt werden.

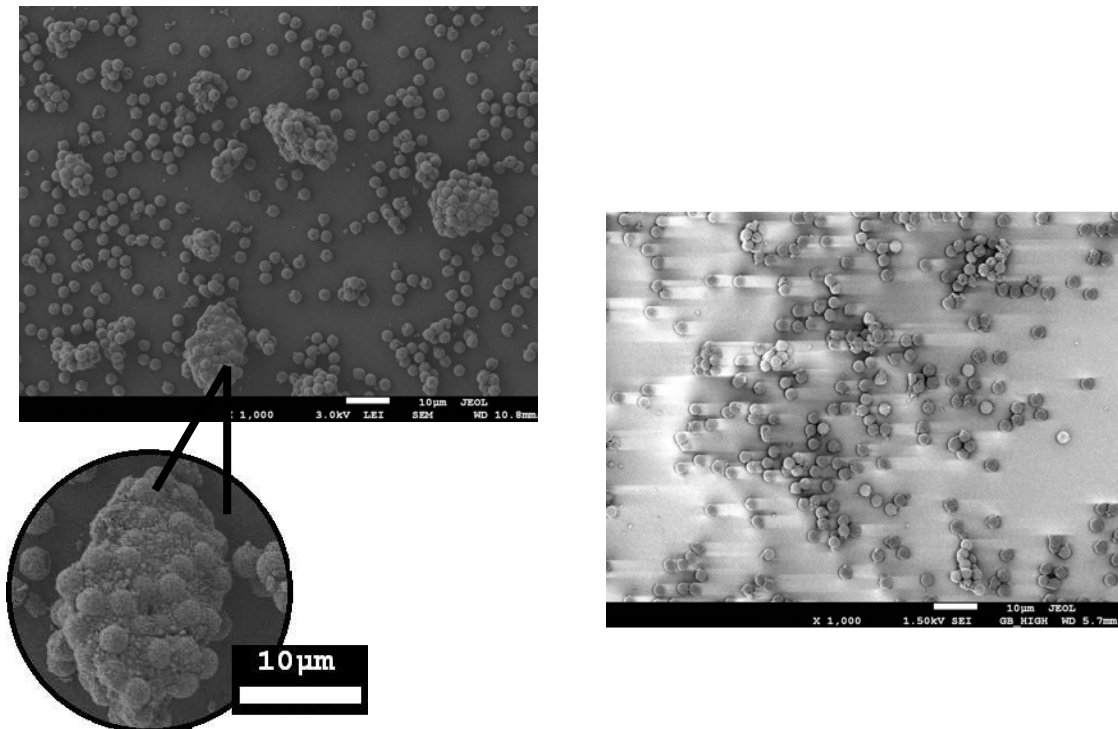


Abbildung 8-10: Vergleich des funktionalisierten Materials „E10B1_8g“ nach dem Ausdrücken aus dem Säulenkörper (links) und des gesiebten Materials „KSP100210_B1“ (rechts) bei 1.000facher Vergrößerung.

Bei den drei anderen Chargen bestehen die Agglomerate nur aus Polymerpartikeln und sind daher viel kleiner. Die Phase „E10C1_8g“ weist außerdem Defektstellen auf, wie es im unteren Bild in Abbildung 8-12 zu erkennen ist.

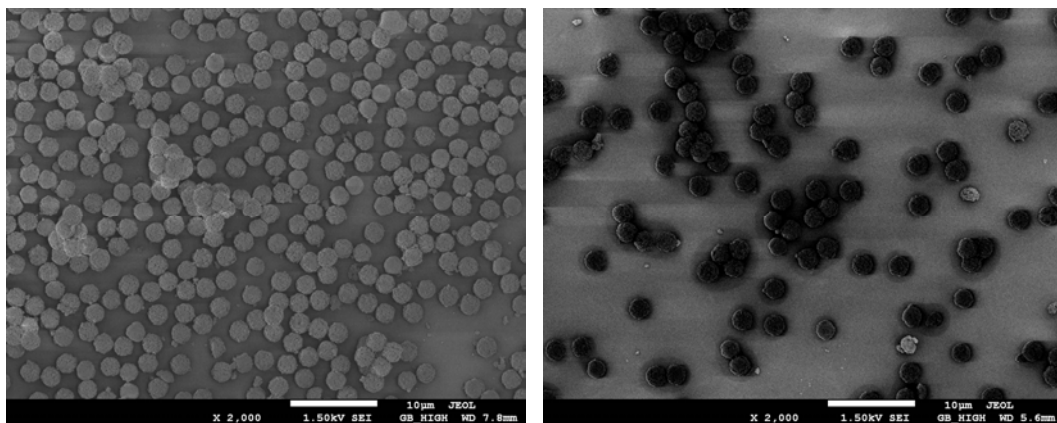


Abbildung 8-11: Vergleich des funktionalisierten Materials „E15B1_8g“ nach dem Ausdrücken aus dem Säulenkörper (links) und des gesiebten Materials „KSP150210_B1“ (rechts) bei 2.000facher Vergrößerung.

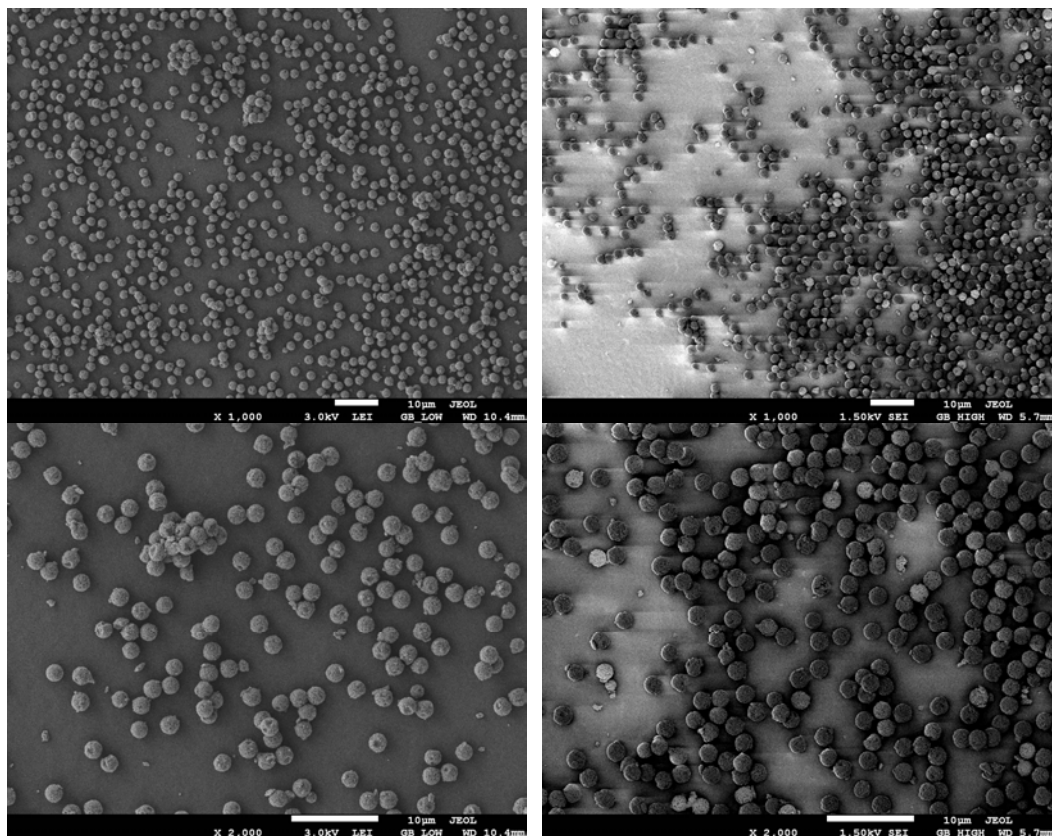


Abbildung 8-12: Vergleich des funktionalisierten Materials „E10C1_8g“ nach dem Ausdrücken aus dem Säulenkörper (links) und des gesiebten Materials „KSP100210_C1“ (rechts) bei 1.000facher und 2.000facher Vergrößerung.

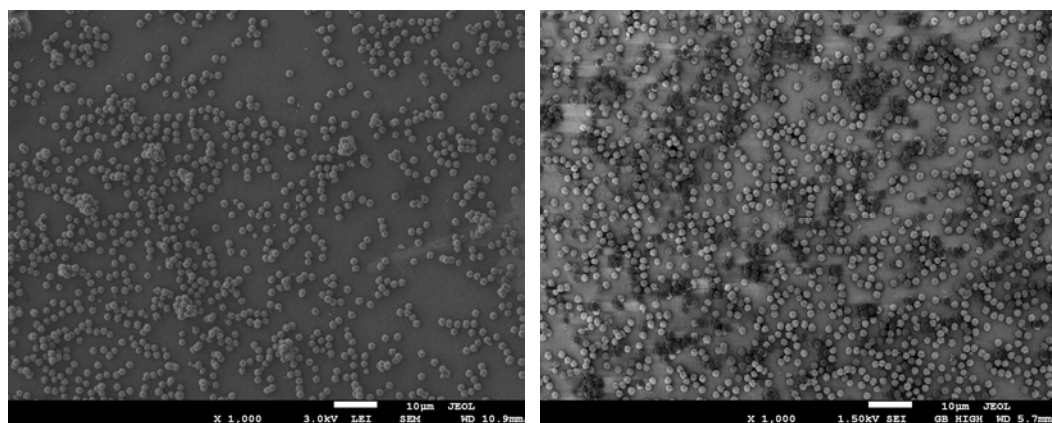


Abbildung 8-13: Vergleich des funktionalisierten Materials „E15C1_8g“ nach dem Ausdrücken aus dem Säulenkörper (links) und des gesiebten Materials „KSP150210_C1“ (rechts) bei 1.000facher Vergrößerung.

Wie die vorangehenden Abbildungen zeigen, hat der Anteil an zerbrochenen und beschädigten Partikeln deutlich zugenommen. Offenbar ist das Material nur begrenzt mechanisch belastbar, so dass die Partikel durch die Funktionalisierung und das Packen bzw. durch die entsprechenden vorbereitenden Prozesse beschädigt oder sogar zerstört werden können.

Für die stundenlange Funktionalisierungs-Synthese wurde ein Hantelrührfisch verwendet, um weniger Abrieb zu erzeugen. Aber für den Homogenisierungsschritt auf dem Magnetrührer wurde aufgrund der nur kurzen Zeitdauer ein herkömmlicher Rührfisch verwendet. Dieser Schritt und ebenso die Homogenisierung vor dem Packen wurden bei späteren Synthesen

durch das Schütteln der Suspension in einem verschlossenen Behälter ersetzt, wodurch größere Klumpen ebenfalls zerstört werden konnten.

Wie es während der Funktionalisierung zur Entstehung der lochförmigen Beschädigungen kommt, ist noch unklar. Da nicht alle Chargen betroffen sind, sollten weitere Beobachtungen und Vergleiche zwischen den rohen Materialien und jedem Schritt der Aufarbeitung und Funktionalisierung sowie nach dem Packen gemacht werden.

Vor allem die kleineren Phasen neigen außerdem zur Ausbildung von Agglomeraten. Auch wenn diese meist klein sind und in geringer Zahl auftreten, können sie dazu führen, dass das Packbett ungleichmäßig wird. Dieser Thematik ist mit Abschnitt 8.3.2 ein eigener Abschnitt gewidmet.

8.3. Ionenchromatographische Charakterisierung

Von den Chargen, die für nähere Untersuchungen ausgewählt worden sind, wurden Trennsäulen mit einer Trennstreckenlänge von 50 mm und einem Innendurchmesser von 4 mm gepackt. Die verschiedenen Variationen des Packprozesses werden in Abschnitt 11.4.10 beschrieben.

Nach ersten Experimenten, die in Abschnitt 8.3.1 beschrieben werden, folgten zunächst Untersuchungen bezüglich des Packverfahrens. Schließlich fanden finale Messreihen an zwei verschiedenen Apparaturen statt.

8.3.1. Erste Experimente

Zunächst wurden nach Variante A der Packprozedur in Abschnitt 11.4.10 von den funktionalisierten Materialien Trennsäulen gepackt. Da die Säulen, die mit kleineren Partikeln gefüllt waren, hohe Staudrücke aufwiesen, wurden die ersten Messungen dann bei einer Flussrate von 0,5 ml/min durchgeführt. Später wurde dazu übergegangen, die Säulen bei verschiedenen Flussraten zu untersuchen, da aus der entsprechenden Literatur hervorgeht, dass sich die niedrigsten Bodenhöhen bei jedem Material unter anderen Flussbedingungen ergeben sollten (s. Abschnitt 1).

Als Analyten wurden Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat, Sulfat und Hydrogenphosphat mit einer Konzentration von 10 mg/l eingesetzt. Sie eluierten in der angegebenen Reihenfolge. Die Messungen fanden bei 314 K statt. Bei den angegebenen Messwerten handelt es sich um Mittelwerte, die in der Regel aus fünf Messungen berechnet wurden.

Wie die folgenden Chromatogramme in Abbildung 8-14 beispielhaft zeigen, haben die Trennsäulen zwar hohe Kapazitäten und können die betrachteten Analyten gut voneinander trennen, jedoch sind die Peakformen und damit die Trenneffizienzen relativ schlecht. Die Peaksymmetrien weichen deutlich vom Idealwert 1 ab und die teilweise zipfelförmigen Peakformen lassen vermuten, dass die Säulenpackungen ungenügend sind.

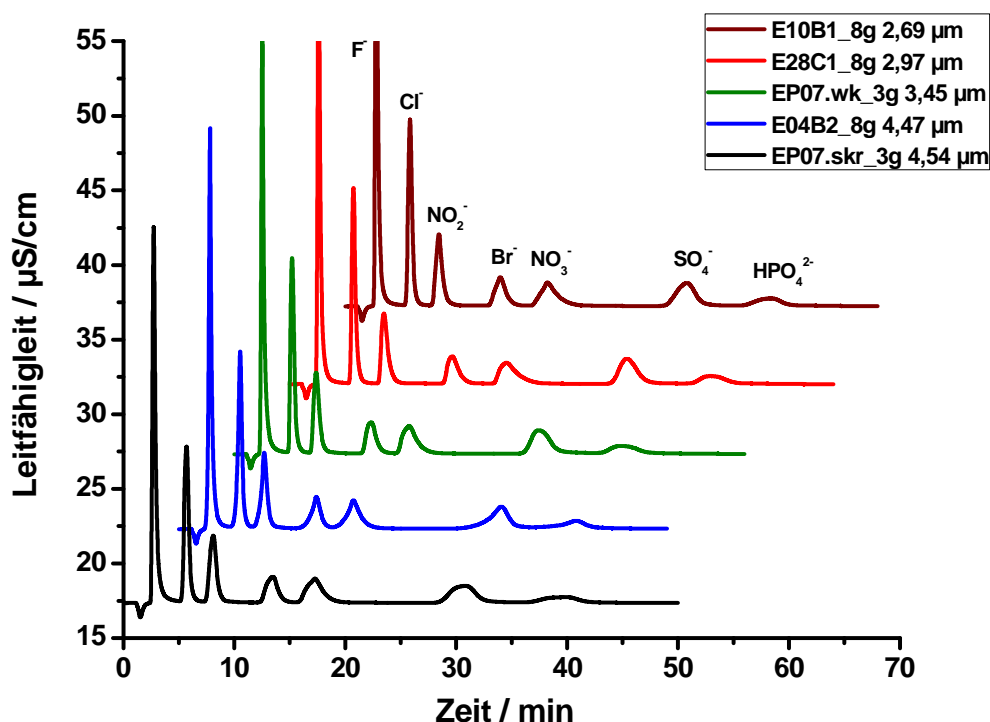


Abbildung 8-14: Chromatogramme der Trennsäulen aus der ersten Messreihe; Temperatur: 314 K; Eluent: 3,5 mmol/l Na_2CO_3 -Lösung; Flussrate: 0,5 ml/min; Analyten: F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} (je 10 mg/l).

In Tabelle 8-3 sind die Staudrücke, die Asymmetriefaktoren, die effektiven Bodenhöhen sowie die effektiven reduzierten Bodenhöhen für Sulfat auf allen Säulen der ersten Messreihe aufgeführt.

Tabelle 8-3: Chromatographische Kenndaten der ersten Messreihe für Sulfat.

Stationäre Phase	d_P REM / μm	Staudruck / MPa	Asymmetriefaktor	H_{eff} / μm	h
E05B1_8g	5,34	1,50	1,04	63,6	12
EP07.skr_3g	4,54	3,34	1,00	69,8	15
E04D2_8g	4,47	8,80	0,63	93,0	21
E22B1_8g	3,60	5,32	1,40	45,6	13
EP07.wk_3g	3,45	4,80	1,76	70,5	20
E22C1_8g	3,24	4,04	1,41	33,3	10
E28C1_8g	2,97	5,34	1,57	49,1	17
E10B1_8g	2,69	7,50	1,03	44,5	17
E03C1_8g	2,56	5,30	1,60	76,7	30
E15B1_8g	2,30	8,74	1,49	34,6	15
E28B1_8g	2,28	9,20	1,57	45,4	20
E10C1_8g	2,10	7,56	1,59	48,9	23
E03B1_8g	2,08	10,1	1,70	42,3	20
E15C1_8g	1,71	16,0	1,69	41,2	24

Die beobachteten Staudrücke sind in Abbildung 8-15 graphisch dargestellt. Es fällt auf, dass sich kein einheitlicher Trend ergibt. Zwar zeigt das Material mit den größten Partikeln den

geringsten Staudruck und das Material mit den kleinsten Partikeln den größten, aber die erwartete exponentielle Zunahme des Staudruckes mit sinkender Partikelgröße wird nicht für alle Chargen beobachtet. Einen besonders hohen Staudruck zeigt das Material „E04D2_8g“ mit einem relativ großen mittleren Partikeldurchmesser von 4,47 μm . Erklären lässt sich dies durch das vermehrte Auftreten von zerbrochenen Partikeln und Partikelfragmenten, wie es unter dem Rasterelektronenmikroskop (s. Abschnitt 8.2.1) beobachtet wurde.

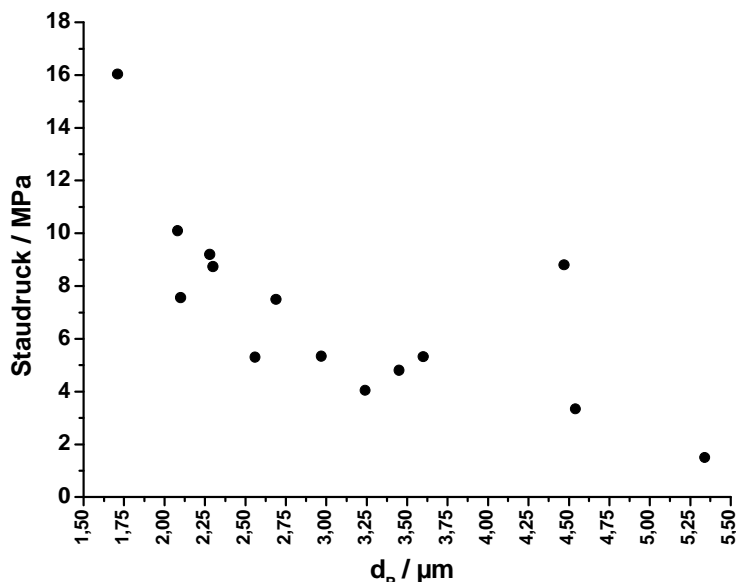


Abbildung 8-15: Beobachtete Staudrücke bei der ersten Messreihe; Temperatur: 314 K; Eluent: 3,5 mmol/l Na_2CO_3 -Lösung; Flussrate: 0,5 ml/min; Analyt: Sulfat (10 mg/l).

Auch für die anderen untersuchten Parameter lassen sich bisher noch keine klaren Trends erkennen.

Da angenommen wurde, dass dies vor allem auf schlechte Packungsbetten der Trennsäulen zurückzuführen ist, sollte zunächst der Packprozess angepasst werden. Deshalb wurden dazu weitergehende Experimente durchgeführt, die im Folgenden beschrieben werden.

8.3.2. Experimente zum Agglomerieren

Es wurde beobachtet, dass die Packschlurries auch nach der Behandlung im Ultraschallbad Agglomerate zeigten. Die folgenden Abbildungen sollen dies veranschaulichen. Es handelt sich bei der abgebildeten Phase „E10B1R_8g“ um den funktionalisierten Siebrückstand von „KSP100210_B1“ (vergleiche Abschnitt 6.5.2), der deutlich größere Agglomerate bildet als die anderen Phasen und sich daher gut fotografisch erfassen ließ. Im Glas und auf dem Objektträger sind die Agglomerate mit bloßem Auge gut zu erkennen. Bei den komplett gesiebten Chargen bildeten sich kleinere Agglomerate.

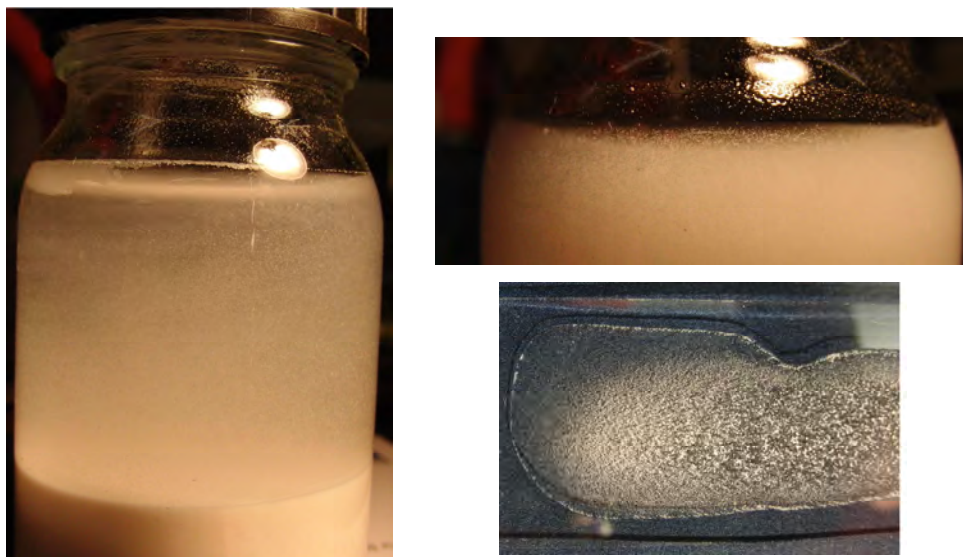


Abbildung 8-16: Bildung von Agglomeraten bei der Phase „E10B1R-8g“.

Mittels dreier verschiedener Strategien, die im Folgenden beschrieben werden, wurde versucht, dieser Agglomerisation entgegenzuwirken.

Sieben

Zunächst wurde bei der Charge „E05B1_8g“ versucht, das aufgeschlammte Polymer direkt vor dem Packen noch einmal mittels der in Abschnitt 6.5.2 beschriebenen Siebe zu sieben. Dafür wurde das Volumen des Packslurries geringer gehalten als sonst üblich. Nachdem der Slurry dann aus dem Ultraschallbad entnommen worden war, wurde er zunächst mit 15 mmol/l Natriumcarbonatlösung durch das Sieb mit einer Maschenweite von 70 μm gespült. Da immer noch Agglomerate zu erkennen waren, wurde der Vorgang mit dem 20- μm -Sieb wiederholt. Aber auch jetzt bildeten sich die Agglomerate umgehend neu.

Die Chromatogramme der resultierenden Trennsäule werden in Abbildung 8-17 im Vergleich mit einer zuvor gepackten Säule derselben Charge gezeigt. Anzumerken ist, dass die erste Trennsäule an Packapparatur „A“ gepackt wurde, deren Kolben zu diesem Zeitpunktleckte. Daher wurde für das Packen der zweiten Säule auf Apparatur „C“ ausgewichen.

Die aufgenommenen Chromatogramme des herkömmlich gepackten Materials und desjenigen, welches direkt in das Slurry-Gefäß hineingesiebt wurde, unterscheiden sich nur geringfügig. Die Peakformen für Bromid und Nitrat an vierter und fünfter Position scheinen sogar eher schlechter geworden zu sein als bei der zuvor gepackten Säule. Eine Ursache dafür könnte die lange Zeitspanne sein, die durch das veränderte Verfahren vom Homogenisieren im Ultraschallbad bis zum Starten des Packprozesses auftritt. Währenddessen kann es bereits zu einer Sedimentation der Partikel kommen, so dass ein inhomogenes Packbett entsteht.

Außerdem ist diese Methode einerseits sehr zeitaufwändig, andererseits besteht die Gefahr, dass durch das Sieben das in das Slurry-Gefäß passende Volumen überschritten wird. Daher wurde nach weiteren Lösungsansätzen gesucht.

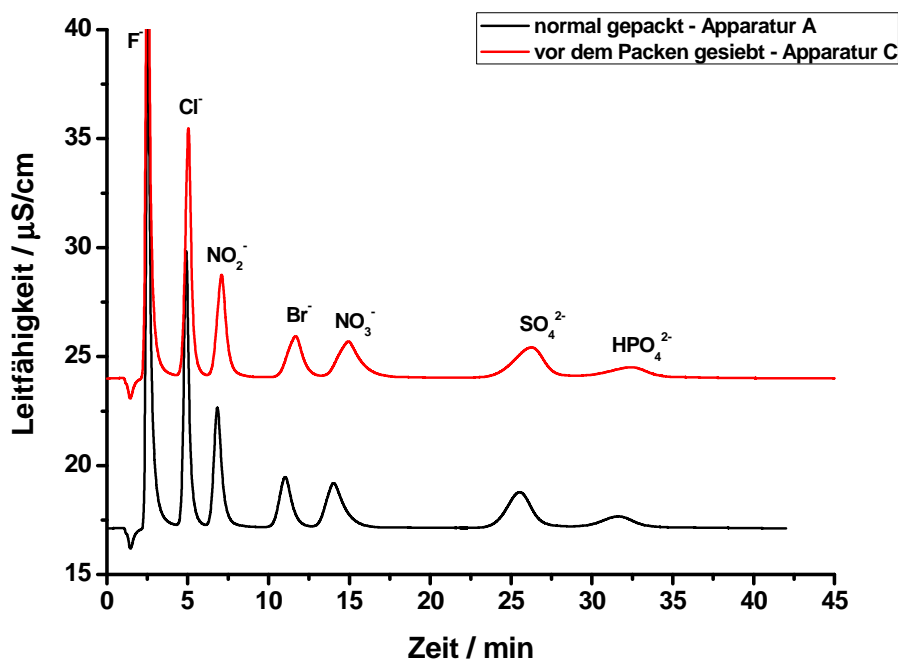


Abbildung 8-17: Vergleich der normal gepackten Trennsäule „E05B1_8g“ und der, deren Slurry direkt vor dem Packen gesiebt wurde; Temperatur: 314 K; Eluent: 3,5 mmol/l Na_2CO_3 -Lösung; Flussrate: 0,5 ml/min; Analyten: F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} (10 mg/l).

Oberflächenaktives Reagenz

Als zweiter Ansatz wurde getestet, ob sich die Zugabe von Triton X-100 als oberflächenreaktivem Reagenz positiv auf den Packslurry auswirken würde, da es sowohl das Agglomerieren als auch das Sedimentieren der Polymerpartikel verhindern sollte. Somit wurde ein Milliliter Triton X-100 zu dem abgemessenen Material „EP07.skr_3g“ gegeben und alles mit 15 mmol/l Natriumcarbonatlösung auf ca. 40 ml aufgefüllt.

Abbildung 8-18 zeigt zunächst die nach der Synthese in 15 mmol/l Natriumcarbonatlösung gelagerte Charge. Obwohl die Suspension vor der Aufnahme unter dem Mikroskop kräftig aufgeschüttelt wurde, sind Agglomerate erkennbar.

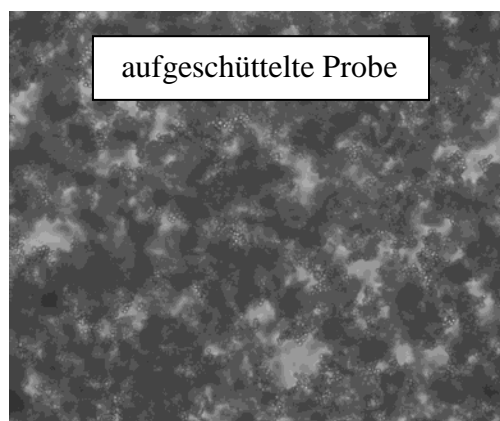


Abbildung 8-18: Aufgeschüttelte Probe der Charge „EP07.skr_3g“ in 15 mmol/l Na_2CO_3 -Lösung; 500fache Vergrößerung.

Nach der Zugabe von Triton X-100 und dem Verdünnen auf 40 ml wurde die Suspension 15 Minuten lang auf einem Magnetprüher homogenisiert. Der linke Teil von Abbildung 8-19

zeigt, dass immer noch einzelne Agglomerate in der Größenordnung von ca. zehn verklumpten Partikeln auftreten. Direkt vor dem Packen wurde die Suspension noch 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Die im rechten Teil von Abb. 8-19 gezeigte Aufnahme wurde kurz vor dem Beenden dieser Zeit gemacht. Die kleinen Agglomerate hatten sich auch im Ultraschallbad nicht aufgelöst und gelangten somit in das Slurrygefäß. Die Zugabe von Triton X-100 in der vorgelegten Menge führt zwar zu einer deutlichen Verbesserung des Slurries, kann aber die Agglomeration der Partikel nicht vollständig verhindern.

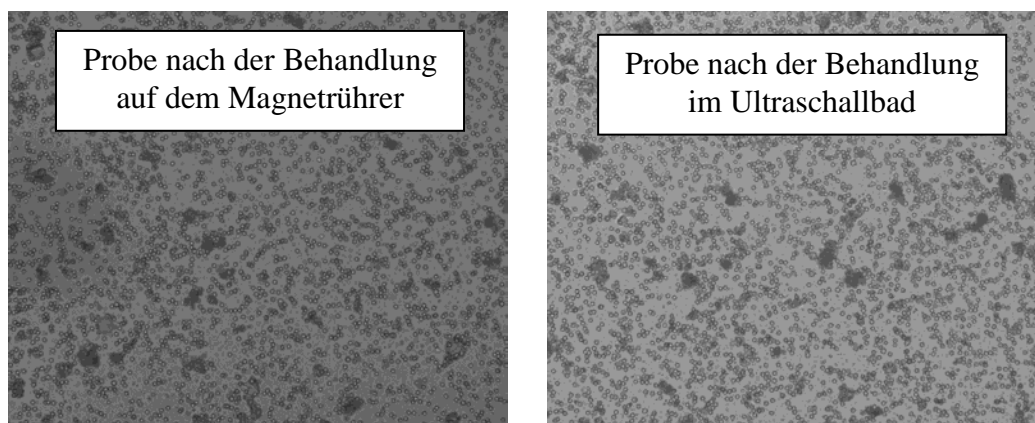


Abbildung 8-19: links: Mit Triton X-100 versetzter Packschlurry von „EP07.skr_3g“, der zuvor 15 Min lang auf einem Magnetrührer homogenisiert worden war; 500fache Vergrößerung; rechts: mit Triton X-100 versetzter Packschlurry von „EP07.skr_3g“, der zuvor 15 Min lang auf einem Magnetrührer und anschließend ca. 10 Minuten lang in einem Ultraschallbad homogenisiert worden war; 500fache Vergrößerung.

Außerdem wurde beim Messen der so gepackten Trennsäule beobachtet, dass sich die Substanz offenbar nur schwer wieder aus dem Polymer entfernen lässt. In Abbildung 8-20 werden zum Vergleich ein Chromatogramm, das mit einer nach Variante „A“ gepackten Säule der Phase „EP07.skr_3g“ erhalten wurde, und eins der mit Triton X-100 gepackten Säule dieser Charge gezeigt.

Die Auflösung und die Retentionszeiten von Sulfat und Phosphat sind gegenüber der normal gepackten Trennsäule auf dem Material, das mit dem Oberflächenreagenz versehen wurde, deutlich vermindert. Auch erscheinen diese Peaks sowie die von Bromid und Nitrat verbreitert. Für die Anionen im frühen Retentionsbereich hingegen ergeben sich keine Unterschiede. Offenbar konnte das Reagenz weder beim Packen noch beim anschließenden Einlaufen und Betreiben der Säule vollständig von der Oberfläche des Polymers entfernt werden.

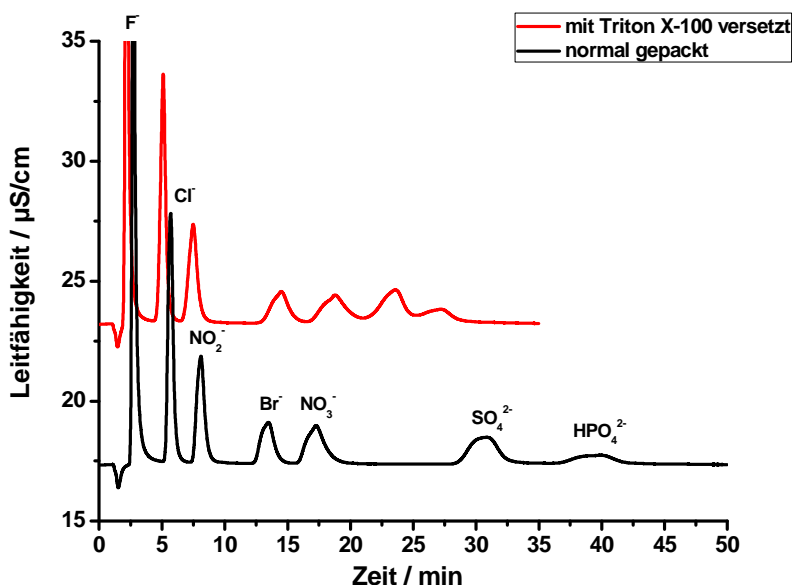


Abbildung 8-20: Vergleich der normal gepackten Trennsäule „EP07.skr_3g“ und der, deren Slurry Triton X-100 zugesetzt wurde; Temperatur: 314 K; Eluent: 3,5 mmol/l Na₂CO₃-Lösung; Flussrate: 0,5 ml/min; Analyten: F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, HPO₄²⁻ (10 mg/l).

pH-Wert

Ein dritter Ansatz, bestehende Verklumpungen zu lösen und neu entstehende zu verhindern, ist die Variation des pH-Wertes. Liegen geladenen Teilchen in einer Suspension vor, bildet sich an deren Oberfläche eine elektrische Doppelschicht aus. Diese kann durch elektrostatische Abschirmung verhindern, dass eine Koagulation mit anderen Teilchen auftritt. Nach der nach *B. V. Derjaguin, L. Landau, E. J. W. Verwey* und *J. T. G. Overbeek* benannten „DLVO-Theorie“ tritt eine Koagulation erst dann auf, wenn die *van-der-Waals*-Anziehungskräfte zwischen den Teilchen größer sind als die elektrostatische Abschirmung [67]. Da der pH-Wert die Ladungsstärke an der Oberfläche der funktionalisierten PS/DVB-Partikel beeinflusst, kann über ihn gesteuert werden, wie stark die abstoßende Wirkung der elektrischen Doppelschicht der Partikel untereinander ist.

Die entsprechenden Tests wurden mit dem funktionalisierten Siebrückstand von „E10B1_8g“ durchgeführt. Dazu wurden Proben, die einen pH-Wert von ungefähr 9 hatten, entnommen und mit Natronlauge beziehungsweise Salzsäure auf einen gewünschten pH-Wert gebracht. Anschließend wurden die Proben kräftig geschüttelt. Einige Proben wurden auch mit einem Ultraschallfinger weiterbehandelt. Allerdings war schon mit bloßem Auge zu erkennen, dass weiterhin Agglomerate vorhanden waren und die mikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 8-21 bestätigen dies.

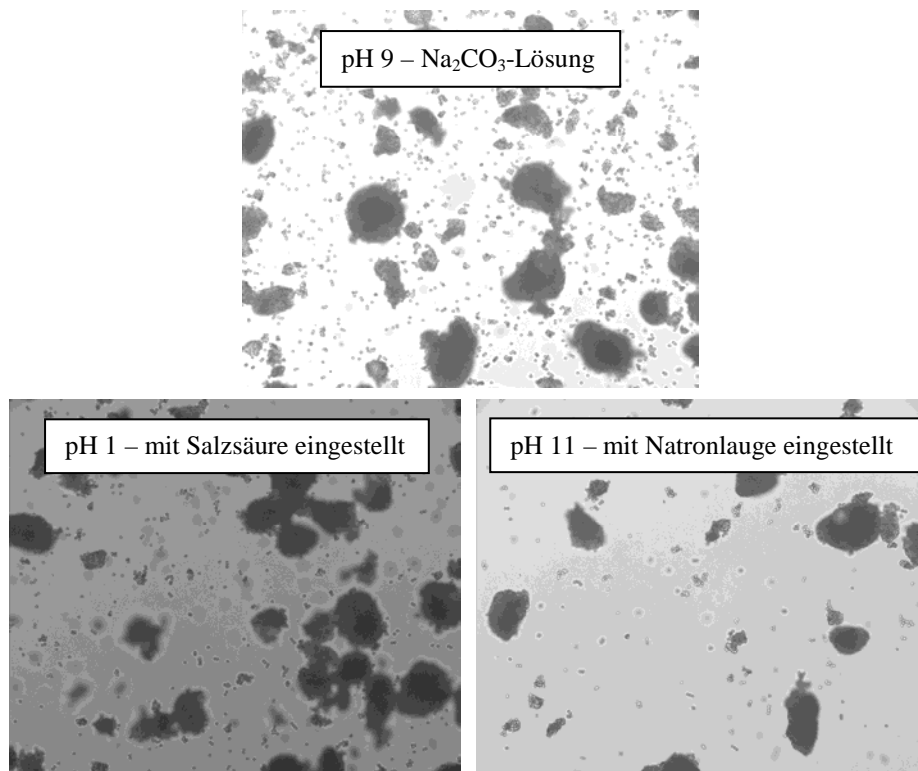


Abbildung 8-21: Betrachtung des funktionalisierten Siebrückstandes von „E10B1_8g“ nach der pH-Wert-Einstellung unter dem Lichtmikroskop; 500fache Vergrößerung.

Somit ist auch diese Durchführungsform nicht dazu geeignet, die Verklumpungen dauerhaft zu lösen.

Im weiteren Verlauf der experimentellen Arbeit wurden die Packslurries nach dem Ansetzen in einem verschlossenen Gefäß kräftig aufgeschüttelt und auch während der Behandlung im Ultraschallbad wurde das Schütteln mehrfach wiederholt. Ansonsten wurden keine weiteren Versuche unternommen, die Agglomerate zu vermeiden.

In zukünftigen Arbeiten sollte dieser Thematik besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden, um die Packprozedur weiter verbessern zu können.

8.3.3. Experimente zum Packen der Säulen

Weil sich auf den gepackten Säulen unzureichende Peakformen zeigten und die Trennsäulen somit schlechtere Effizienzen hatten als erwartet, wurde nach der Ursache des Problems gesucht. Das Packungsbett ist neben der funktionellen Gruppe und der Porosität der entscheidende Faktor über die Effizienz einer Säule [77]. Daher sollte der Packungsprozess variiert werden. Dabei wurde der apparative Einfluss ebenso getestet wie der Einfluss des Packeluenten.

Es standen insgesamt drei Packapparaturen für die Experimente zur Verfügung. Die ersten Säulen wurden an Packapparatur „A“ gepackt, die zu diesem Zeitpunkt noch am Pumpenkolben leckte. Das Volumen des Slurry-Gefäßes betrug ca. 50 ml und die verwendeten Dichtungen waren aus Teflon. Als Säulenkörper wurden PEEK-Säulen

verwendet, deren Trennstreckenlänge 50 mm betragen sollte und deren Innendurchmesser zu 4,0 mm angenommen wurde.

Das funktionalisierte Polymer wurde nach der Synthese in 7,5 mmol/l Natriumcarbonatlösung gelagert. Diese Suspension wurde mittels eines Magnetrührers 15 Minuten lang homogenisiert, bevor die benötigte Menge entnommen wurde. Diese wurde mit 15 mmol/l Carbonatlösung auf ein Volumen von ca. 40 ml aufgefüllt und weitere 15 Minuten lang gerührt. Anschließend wurde der Slurry für 10 Minuten in ein Ultraschallbad eingebracht.

Nach dem Überführen in das Slurry-Gefäß wurde die fehlende Menge mit 7,5 mmol/l Natriumcarbonatlösung ergänzt, um das Gefäß bis zum Rand zu füllen. Das Packen erfolgte bei ca. 50 MPa, wobei eine entgaste, 7,5 mmol/l Natriumcarbonatlösung als Packeluent verwendet wurde. Das Durchflussvolumen sollte mindestens 150 Milliliter betragen. Nachdem das Durchflussvolumen erreicht worden war, wurde die Pumpe abgestellt, so dass kein Druck mehr anlag. Anschließend wurde 30 Minuten lang gewartet. Währenddessen baute sich der Druck in der Regel vollständig ab.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde das Material, das in der ersten Reihe gepackt und wieder aus dem Säulenkörper herausgerückt worden war, mit dem Packrückstand vereint und erneut gepackt. Dabei wurden die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Parameter variiert.

Apparatur

Zunächst wurde probiert, die Trennsäulen unter ähnlicher Vorgehensweise an einer der anderen beiden Packapparaturen zu packen. Diese zeigten keine Undichtigkeit am Kolben. Teilweise wurde parallel auch noch der Pack-Eluent variiert.

Als Beispiel werden in Abbildung 8-22 die Chromatogramme der Phasen „E04D2_8g“ und „E05B1_8g“ gezeigt, bei denen der Packeluent nicht variiert wurde. Allerdings wurde die zweite Trennsäule von „E05B1_8g“ wie oben beschrieben gepackt, indem der Packslurry direkt in das Slurry-Gefäß gesiebt wurde.

Auch nach dem Wechsel der Packapparatur zeigen die Trennsäulen der beiden Chargen immer noch ungenügende Peakformen. Da es sich bei den Packpumpen um solche des gleichen Types (Einkolbenpumpe) handelt, sind hier keine größeren Unterschiede beim Packen zu erwarten. Auch die verwendeten Adapter und Dichtungsringe waren gleich, wobei sich durch Abnutzung individuelle Unterschiede nicht vermeiden ließen.

Einen noch wichtigeren Einfluss auf die Packungsgüte als die Packapparatur mit ihren verschiedenen Komponenten hat sicherlich die Packprozedur an sich. Von der Ionenstärke oder der Dichte des Packslurries und des Eluenten, über die Stärke des Einfüllschubes und den Packdruck, bis hin zum Durchflussvolumen und der Wartezeit bis zum Abnehmen der Säule gibt es viele verschiedene beeinflussende Parameter.

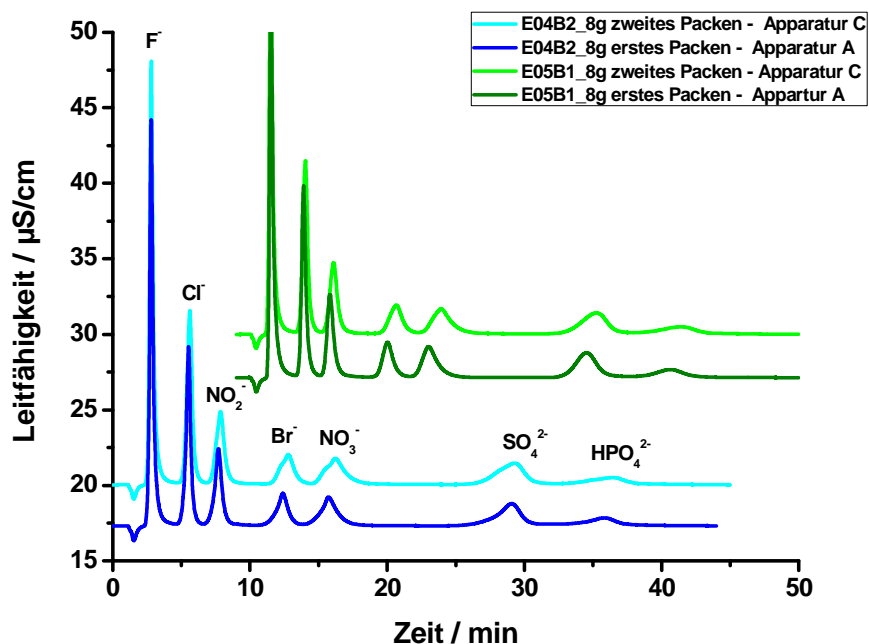


Abbildung 8-22: Vergleich der Trennsäulen mit den Materialien „E04D2_8g“ und „E05B1_8g“ nach dem Packen an verschiedenen Packapparaturen (Apparatur A und Apparatur C); Temperatur: 314 K; Eluent: 3,5 mmol/l Na_2CO_3 -Lösung; Flussrate: 0,5 ml/min; Analyten: F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} (10 mg/l).

Die wichtigsten chromatographischen Kenngrößen dieser Messungen sind zusammen mit denen der anderen Variationen in Tabelle 8-4 dargestellt.

Packeluent

Ein weiterer wichtiger Faktor beim Packen der Säule ist die Stärke des verwendeten Packeluenten. Daher wurde die Carbonatkonzentration des Eluenten von anfangs 7,5 mmol/l auf 15 mmol/l oder 20 mmol/l erhöht, was den erfahrungsbasierten Empfehlungen von *M. Mock* entsprach. Gleichzeitig wurde wie oben beschrieben auf die nicht leckenden Packapparaturen „B“ und „C“ ausgewichen. Auch hier sollen beispielhaft die Chromatogramme zweier Chargen gezeigt werden, während die übrigen Ergebnisse in Tabelle 8-4 angegeben werden.

In Abbildung 8-23 zeigt sich, dass die Analyten Bromid und Nitrat zipfelförmige Peaks zeigen, was auch durch den Wechsel der Packapparatur und des Packeluenten nicht verbessert wird.

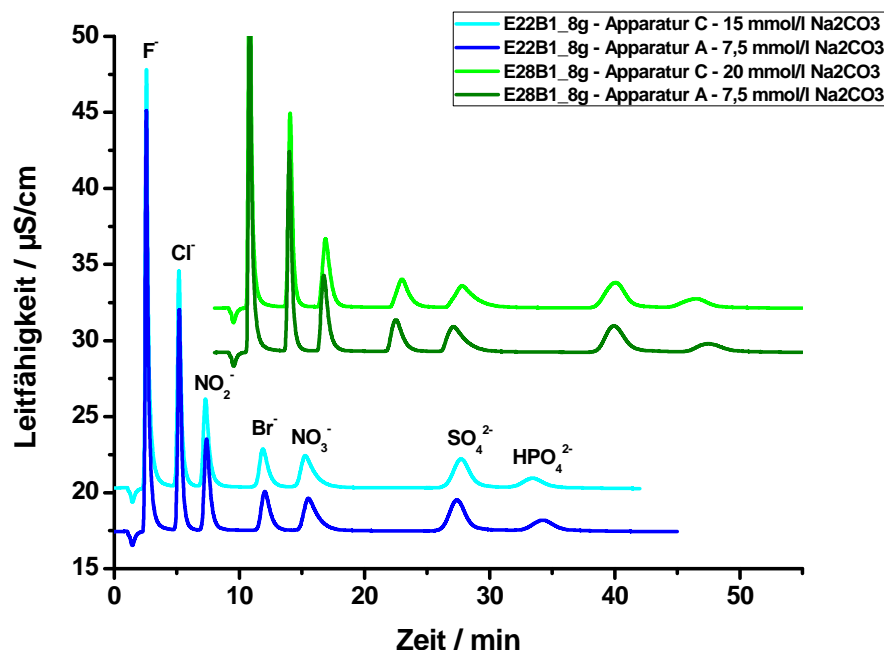


Abbildung 8-23: Vergleich der Trennsäulen mit den Materialien „E22B1_8g“ und „E28B1_8g“ nach dem Packen mit verschieden hoch konzentrierten Eluenten; Temperatur: 314 K; Eluent: 3,5 mmol/l Na_2CO_3 -Lösung; Flussrate: 0,5 ml/min; Analyten: F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} (10 mg/l).

Tabelle 8-4 führt die ermittelten Werte der ersten Trennsäulen jeder Polymerphase auf. Soweit auch eine zweite Säule gepackt wurde, werden deren Kenngrößen denen der ersten Säule gegenübergestellt.

Beim zweiten Packen des Polymer-Materials wurden, mit Ausnahme der Chargen „E22B1_8g“ und „E15C1_8g“, höhere Staudrücke beobachtet. Da die in Abschnitt 8.2.1 beschriebenen Untersuchungen gezeigt haben, dass durch weitere mechanische Belastung eher eine Verschlechterung der Chargenqualität zu erwarten ist, ist das Auftreten höherer Staudrücke nicht unerwartet. Besonders groß ist dieser Effekt bei der Charge „E04D2_8g“, die schon im unfunktionalisierten Zustand unter dem Rasterelektronenmikroskop sehr viele zerbrochene Partikel zeigte. Diese Partikelbruchstücke setzen sich während des Packprozesses in die interpartikulären Zwischenräume, wodurch der Staudruck der resultierenden Trennsäule gegenüber einem Material mit gleichgroßen, aber intakten Partikeln zunimmt.

Neben der zusätzlichen Generierung von Partikelbruchstücken beim erneuten Packen kann auch die Zerstörung zuvor vorhandener Agglomerate ein weiterer Grund dafür sein, dass sich die Partikel im zweiten Durchgang dichter packen ließen.

Die starke Abnahme des Staudruckes der Charge „E22B1_8g“ hingegen scheint eher ungewöhnlich.

Untersuchung der sphärischen Phasen mittels IC

Tabelle 8-4: Chromatographische Kenngrößen der frühen Messreihen für Sulfat; Temperatur: 314 K; Eluent: 3,5 mmol/l Na₂CO₃, Flussrate: 0,5 ml/min.

Stationäre Phase	d _p REM / µm	Packen		Staudruck / MPa		Asymmetriefaktor		w _h / min		H _{eff} / µm	
		1. Säule	2. Säule	1. Säule	2. Säule	1. Säule	2. Säule	1. Säule	2. Säule	1. Säule	2. Säule
E050B1_8g	5,34	Apparatur „A“ 7,5 mmol/l Na ₂ CO ₃	Apparatur „C“ 7,5 mmol/l Na ₂ CO ₃ direkt vorm Packen gesiebt	1,50	2,04	1,04	0,79	1,67	2,09	63,6	93,7
EP07.skr_3g	4,54	Apparatur „A“ 15 mmol/l Na ₂ CO ₃		3,34		1,00		2,55		69,8	
E04D2_8g	4,47	Apparatur „A“ 7,5 mmol/l Na ₂ CO ₃	Apparatur „C“ 7,5 mmol/l Na ₂ CO ₃	8,80	13,1	0,63	0,65	1,70	2,24	93,0	90,4
E22B1_8g	3,60	Apparatur „A“ 7,5 mmol/l Na ₂ CO ₃	Apparatur „C“ 15 mmol/l Na ₂ CO ₃	5,32	4,40	1,40	1,00	1,41	2,11	45,6	69,6
EP07.wk_3g	3,45	Apparatur „A“ 15 mmol/l Na ₂ CO ₃		4,80		1,76		1,88		70,5	
E22C1_8g	3,24	Apparatur „A“ 20 mmol/l Na ₂ CO ₃		4,04		1,41		1,19		33,3	
E28C1_8g	2,97	Apparatur „A“ 20 mmol/l Na ₂ CO ₃		5,34		1,57		1,78		49,1	
E10B1_8g	2,69	Apparatur „B“ 20 mmol/l Na ₂ CO ₃	Apparatur „C“ 15 mmol/l Na ₂ CO ₃	7,50	9,44	1,03	1,70	1,91	2,53	44,5	79,9
E03C1_8g	2,56	Apparatur „A“ 7,5 mmol/l Na ₂ CO ₃	Apparatur „C“ 15 mmol/l Na ₂ CO ₃	5,30	6,90	1,60	1,20	2,17	1,99	76,7	49,2
E15B1_8g	2,30	Apparatur „A“ 7,5 mmol/l Na ₂ CO ₃	Apparatur „C“ 20 mmol/l Na ₂ CO ₃	8,74	9,02	1,49	1,45	1,37	1,30	34,6	28,5
E28B1_8g	2,28	Apparatur „A“ 7,5 mmol/l Na ₂ CO ₃	Apparatur „C“ 20 mmol/l Na ₂ CO ₃	9,2	9,62	1,57	1,18	1,69	1,78	45,4	38,7
E10C1_8g	2,10	Apparatur „A“ 7,5 mmol/l Na ₂ CO ₃	Apparatur „C“ 20 mmol/l Na ₂ CO ₃	7,56	8,40	1,59	1,49	1,73	1,47	48,9	33,9
E03B1_8g	2,08	Apparatur „A“ 7,5 mmol/l Na ₂ CO ₃	Apparatur „C“ 20 mmol/l Na ₂ CO	10,1	11,0	1,70	1,54	1,36	1,20	42,3	30,0
E15C1_8g	1,71	Apparatur „A“ 7,5 mmol/l Na ₂ CO ₃	Apparatur „C“ 20 mmol/l Na ₂ CO ₃	16,0	15,3	1,69	1,38	1,36	1,22	41,2	31,2

Für die Asymmetriefaktoren ergibt sich gegenüber dem ersten Packen meist eine Abnahme der Werte. Allerdings ist dies nicht immer positiv zu bewerten. Für die Charge „E05B1_8g“ mit den größten Partikeln tritt einhergehend mit einer deutlich größeren Breite in halber Peakhöhe ein starkes *Fronting* für Sulfat auf. Beim zweiten Packen dieser Charge betrug das Durchflussvolumen nur knapp 160 ml statt zuvor ca. 260 ml. Dieser große Unterschied könnte dazu beigetragen haben, dass die Säule eine deutlich höhere Bodenhöhe für Sulfat aufweist als die erste.

Das Material „E10B1_8g“ zeigt als einziges eine deutliche Zunahme des Asymmetriefaktors. Die große Zunahme des Staudruckes und die hohen Bodenhöhen sprechen dafür, dass sich die Qualität der Packung verschlechtert hat. Vermutlich spielt das Zerschneiden der zuvor in Abbildung 8-10 beobachteten Rückstände des Ionomers dabei eine Rolle.

Besonders für die Phasen mit Partikeldurchmessern von weniger als 3 µm ergeben sich bei erneutem Packen bessere oder zumindest gleichbleibende Bodenhöhen. Inwiefern dies auf einen der umgestellten Parameter oder auf die Veränderung der Chargenqualität selber durch die mechanische Belastung zurückgeführt werden kann, wird aus den erhaltenen Ergebnissen nicht ersichtlich.

Systematische Untersuchungen, die auch die parallele Beobachtung der Slurries und Polymere unter dem Licht- und dem Rasterelektronenmikroskop beinhalten sollten, könnten hier Klarheit verschaffen.

Vergleichende Messungen

Parallel zu den in Marburg durchgeführten Versuchen wurden zu einigen der hergestellten und funktionalisierten Polymerphasen von *M. Mock* Packexperimente durchgeführt. Damit sollten der menschliche und der apparative Einfluss auf die Packungsgüte untersucht werden [142]. Dabei gelang es ihr, Trennsäulen herzustellen, deren Peakformen teilweise besser waren als die der in Marburg erzeugten.

Als direkter Vergleich sollen beispielhaft die Chromatogramme in Abbildung 8-24 und 8-25 sowie die Werte in Tabelle 8-5 dienen.

Während in Abbildung 8-24 für Bromid und Nitrat immer ein *Tailing* erhalten wird, sind die übrigen Peaks relativ symmetrisch.

Die Charge „E04D2_8g“ hat eine sehr schlechte Qualität, da viele zerbrochene Partikel vorliegen (s. Abbildung 8-1). Daher konnten auch hierbei durch *M. Mock* keine Trennsäulen mit gutem Packungsbett hergestellt werden. Abbildung 8-25 verdeutlicht, wie wichtig die Polymerqualität für den Packprozess ist.

Comment

KSP050509_B-50-395-01, Partikelgröße 5.4 µm, gepackt von hoe.

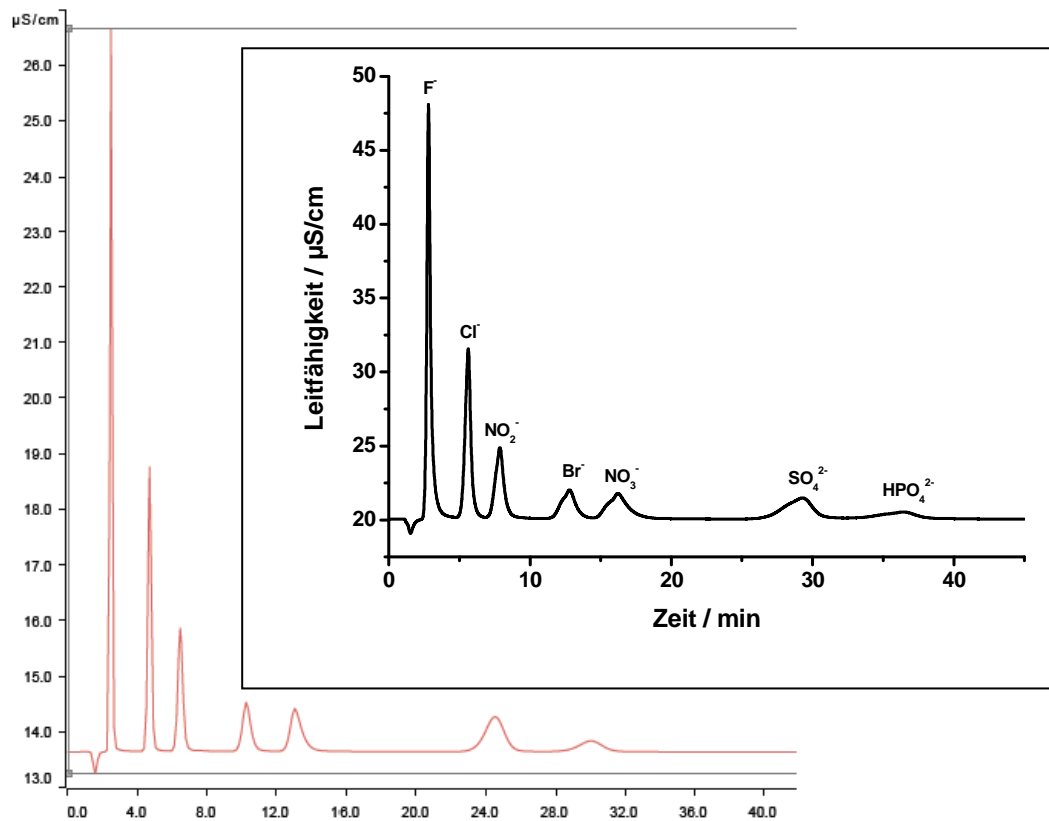


Abbildung 8-24: Chromatogramme der Phase „E05B1_8g“; unten: gepackt von *M. Mock*; oben: gepackt von *K. Gröticke*; Eluent: 3,5 mmol/l Na₂CO₃-Lösung; Flussrate: 0,5 ml/min; T: 314 K; Analyten: F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, HPO₄²⁻ (10 mg/l).

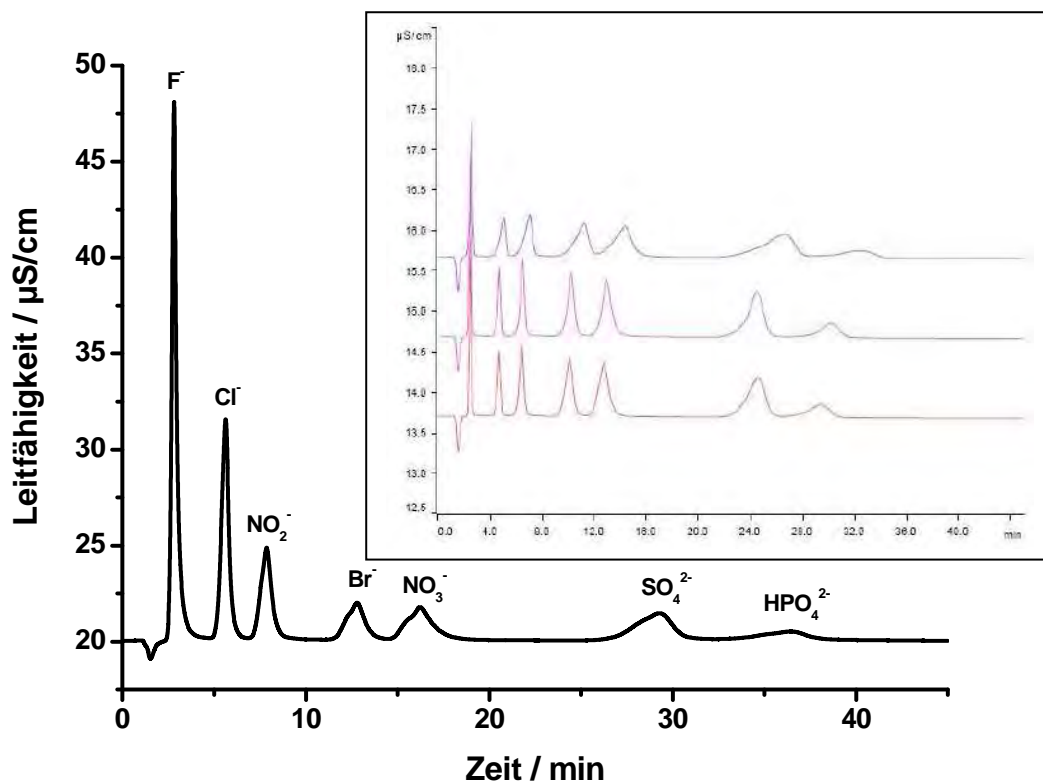


Abbildung 8-25: Schlechte Peakformen der Trennsäulen von „E04D2_8g“ aufgrund mangelnder Qualität der Polymercharge; unten: Trennsäule gepackt von *K. Gröticke*; oben: drei Trennsäulen gepackt von *M. Mock*; Bedingungen s. Abb. 8-24.

Tabelle 8-5: Vergleich einiger der von *K. Grötcke* gepackten Trennsäulen mit denen von *M. Mock*.

Kenngröße	von <i>K. Grötcke</i> gepackt	von <i>M. Mock</i> gepackt
stationäre Phase	E05B1_8g	
Symmetrie F ⁻	1,87	1,10
Symmetrie Cl ⁻	1,12	1,00
Symmetrie NO ₂ ⁻	1,19	1,06
Symmetrie Br ⁻	1,06	1,16
Symmetrie NO ₃ ⁻	1,42	1,40
Symmetrie SO ₄ ²⁻	0,79	0,93
Symmetrie HPO ₄ ²⁻	0,69	0,94
Staudruck	2,0 MPa	1,63 MPa
stationäre Phase	E22B1_8g	
Symmetrie F ⁻	2,57	1,14
Symmetrie Cl ⁻	1,86	1,11
Symmetrie NO ₂ ⁻	2,00	1,24
Symmetrie Br ⁻	1,84	1,36
Symmetrie NO ₃ ⁻	2,52	1,56
Symmetrie SO ₄ ²⁻	1,40	1,12
Symmetrie HPO ₄ ²⁻	1,25	1,08
Staudruck	5,3 MPa	4,39 MPa
stationäre Phase	E15C1_8g	
Symmetrie F ⁻	2,25	1,38
Symmetrie Cl ⁻	1,86	1,40
Symmetrie NO ₂ ⁻	2,07	1,61
Symmetrie Br ⁻	1,99	1,97
Symmetrie NO ₃ ⁻	2,68	2,65
Symmetrie SO ₄ ²⁻	1,38	1,28
Symmetrie HPO ₄ ²⁻	1,34	1,28
Staudruck	15,3 MPa	17,9 MPa
stationäre Phase	E04D2_8g	
Symmetrie F ⁻	1,68	0,98
Symmetrie Cl ⁻	0,98	0,83
Symmetrie NO ₂ ⁻	1,04	0,88
Symmetrie Br ⁻	0,93	0,92
Symmetrie NO ₃ ⁻	1,27	1,08
Symmetrie SO ₄ ²⁻	0,65	0,76
Symmetrie HPO ₄ ²⁻	0,54	0,82
Staudruck	13,1 MPa	10,0 MPa

Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse von *M. Mock* wurden die Trennsäulen für die letzten Messreihen dieser Arbeit nach der von ihr ermittelten Vorschrift gepackt. Da sich die Laborausstattungen jedoch unterschieden, wurden einige Abwandlungen vorgenommen. Die grundlegende Prozedur wird im Folgenden sowie in Abschnitt 11.4.10 als „Variante C“ beschrieben. Bezüglich des Durchflussvolumens und der Wartezeiten musste sie teilweise angepasst werden.

Zur Homogenisierung wurden die nach der Funktionalisierungssynthese erhaltenen Suspensionen nicht mehr auf den Magnetrührer gestellt, sondern aufgeschüttelt, um die mechanische Belastung gering zu halten und die Entstehung von Partikelbruch zu vermeiden.

Nachdem die zum Herstellen des Packslurries benötigte Menge an Polymer entnommen und die Phase mit dem Packeluenten aufgefüllt worden war, wurde sie für 10 Minuten in ein Ultraschallbad gestellt und währenddessen erneut mehrmals aufgeschüttelt.

Als Packslurry und als Packeluent wurde eine 15 mmol/l Natriumcarbonatlösung verwendet. Es wurde ein Durchflussvolumen von 300 ml angestrebt. Der Packdruck blieb mit ca. 50 MPa unverändert, jedoch wurde darauf geachtet, den Vordruck so einzustellen, dass der gewünschte Final-Druck direkt beim Initialschub anlag. Als Packapparatur wurde ausschließlich System „A“ verwendet, bei dem mittlerweile der Kolben ausgetauscht worden war, so dass keine Undichtigkeit mehr bestand.

Nach dem Erreichen des Durchflussvolumens wurde die Pumpe abgestellt und wieder eine Wartezeit von 30 Minuten, innerhalb derer sich der Druck von ca. 50 MPa abbauen konnte, eingerichtet. Im Anschluss daran wurde die Trennsäule abgeschraubt und ca. 3 Minuten lang offen liegen gelassen, bevor sie mit Fritten und Schraubkappen verschlossen wurde. Während dieser Zeit kann es nach *M. Mock* zu einem Zusammenziehen der Phase kommen, wodurch bei zu frühem Verschließen des Säulenkörpers ein Totvolumen entstehen könnte. Anschließend wurden die überstehenden Ränder entfernt, die Säule mit jeweils zwei Fritten am oberen sowie am unteren Ende versehen und der Säulenkörper verschlossen.

Das Einlaufen der Säule geschah mit der 15 mmol/l Natriumcarbonatlösung bei Raumtemperatur und einer Flussrate von 0,3 ml/min in drei Intervallen bestehend aus jeweils 30 Minuten Pause und 30 Minuten Spülen.

Außerdem wurde als Slurry-Gefäß nur noch eines mit einem Volumen von 16 ml verwendet. Anstelle der zuvor verwendeten Teflon-Dichtungen, die sich unter Druck verformen, wurde auf ein druckstabiles Dichtungssystem zurückgegriffen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Packprozedur keinesfalls vernachlässigt werden kann. Vielmehr muss sie auf die jeweilige Phase hin modifiziert werden, wie es ansatzweise für die unfunktionalisierten Polymere geschehen ist (vergleiche Abschnitt 7). Allerdings spielt nicht nur die Funktionalisierung an sich, sondern auch die Partikelgröße eine wichtige Rolle bei den gewählten Packbedingungen.

Entsprechende Untersuchungen würden zeigen, dass für jede Polymercharge mit zwar gleicher Funktionalisierung aber unterschiedlichem Partikeldurchmesser eine eigene Packvorschrift bezüglich Vorbereitung und Art des Packslurries, des Packeluenten und des Durchflussvolumens zur optimalen Packung führt. Diese genauen Bedingungen zu ermitteln war jedoch im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

8.3.4. Apparativer Einfluss auf die Breite in halber Peakhöhe

Um den apparativen Einfluss auf die Trennleistung abschätzen zu können, wurden zwei Systeme miteinander verglichen. Zuerst wurde auf dem mit einer Suppressoreinheit und einem Leitfähigkeitsdetektor versehenen System „761 SD Compact IC“ untersucht, welchen Einfluss das System auf die Breite der resultierenden Peaks hat. Dafür wurden die Breiten in halber Peakhöhe für die Analyten Iodat, Bromid und Sulfat bei eingebauter Trennsäule und ebenso ohne Trennsäule ermittelt und miteinander verglichen. Anschließend wurden die

Peakbreiten von Iodat und Bromid auf einem System ohne Suppressor mit einem UV-Detektor untersucht (844 UV/VIS Compact IC). Aufgrund der verschiedenen Bauweisen unterschieden sich hierbei die verwendeten Kapillaren, so dass die Absolutwerte nicht miteinander verglichen werden können, sondern nur die Verhältnisse der Peakbreiten mit und ohne Trennsäule.

Alle Messungen wurden bei 314 K mit einem 3,5 mmol/l Natriumcarbonat-Eluenten bei verschiedenen Flussraten durchgeführt. Der Einfluss des Systems wurde für zwei verschiedene Trennsäulen mit unterschiedlich großen Partikelgrößen - „E03B1_8g“ mit 2,08- μ m-Partikeln und „E05B1_8g“ mit 5,34- μ m-Partikeln - getestet.

Zunächst wird das System mit Suppressor betrachtet: Beim Vergleich der Werte in Abbildungen 8-26 fällt auf, dass der Einfluss der Apparatur auf Iodat viel höher ist als auf Bromid und Sulfat. Das liegt an den unterschiedlichen Retentionszeiten der drei Analyten. Während das Maximum von Iodat bei einer Flussrate von 0,5 ml/min auf der Säule mit dem Material „E03B1_8g“ bereits bei einer Nettoretentionszeit von 1,5 Minuten erscheint, zeigt Bromid eine Nettoretentionszeit von 14 Minuten und Sulfat eine von ca. 30 Minuten.

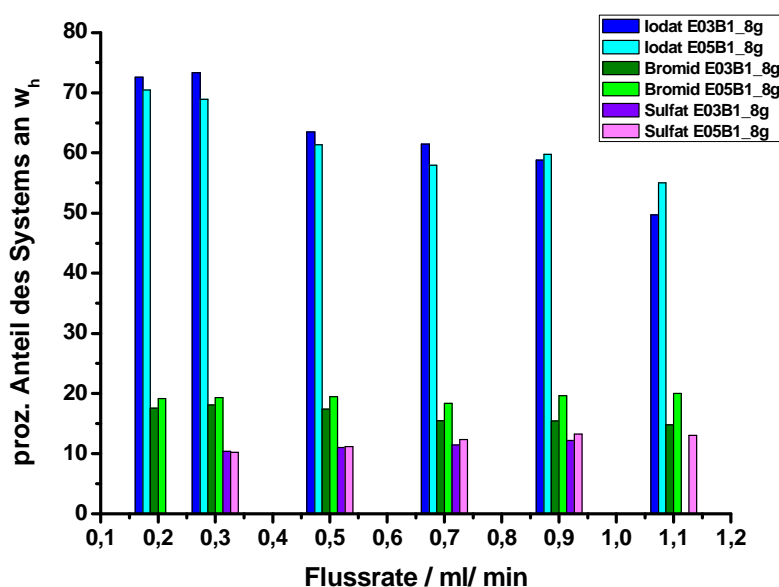


Abbildung 8-26: Prozentualer Anteil der Apparatur „761 SD Compact IC“ an der Breite auf halber Peakhöhe für Iodat (15 mg/l, blau), Bromid (20 mg/l, grün) und Sulfat (10 mg/l, violett); Temperatur: 314 K; Eluent: 3,5 mmol/l Na₂CO₃-Lösung.

Je später ein Analyt eluiert, desto breiter erscheint der Peak im Chromatogramm. Daher wirkt sich der apparative Einfluss geringer aus als bei früher eluierenden Analyten.

In Abbildung 8-27 werden die Einflüsse beider Anlagen aus Messungen mit dem Material „E03B1_8g“ miteinander verglichen.

Auf dem System mit Suppressor ist der apparative Einfluss höher als auf dem System mit UV-Detektion. Dies trifft besonders auf Bromid zu, wo die Peakbreite zu etwa 50% stärker beeinflusst wird. Für Bromid ergibt sich im System mit Suppressor also ein ähnliches Bild wie für *n*-Propylbenzol auf der RP-HPLC-Anlage (vergleiche Abschnitt 7.2.2). Für Iodat sind die Unterschiede zwischen den Apparaturen nicht so deutlich, da der apparative Einfluss

aufgrund der kurzen Retentionszeit generell sehr hoch ist. Da Sulfat durch den UV-Detektor nicht erfasst werden kann, erfolgt hier kein Vergleich.

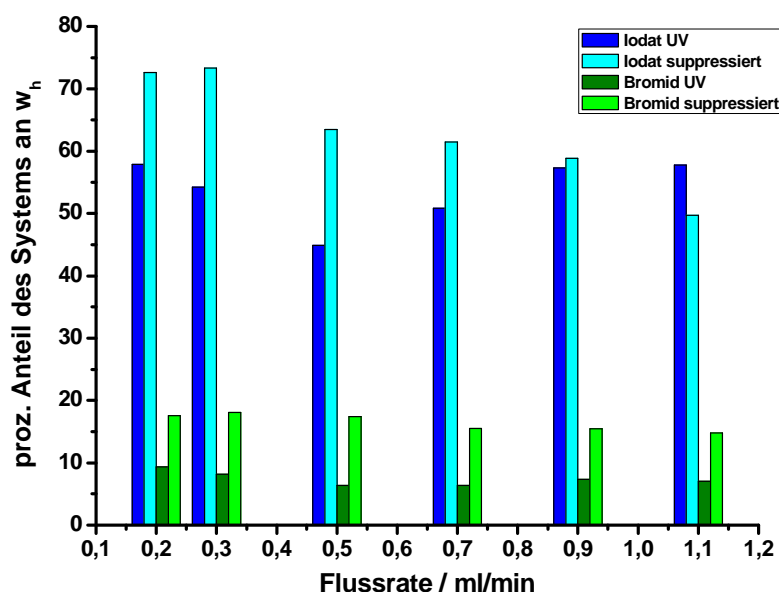


Abbildung 8-27: Prozentualer Anteil der Apparatur an der Breite auf halber Peakhöhe für Iodat (15 mg/l, blau) und Bromid (20 mg/l, grün); Vergleich zwischen der Anlage mit eingebautem Suppressor und der Anlage mit UV-Detektion (200 nm); Material „E03B1_8g“ (2,08 μ m); Temperatur: 314 K; Eluent: 3,5 mmol/l Na_2CO_3 -Lösung.

Der verwendete Säulensuppressor führt einerseits dazu, dass zusätzliche Wegstrecken entstehen und trägt andererseits durch sein Packungsbett ebenfalls zu einer Verbreiterung der Analytenbande bei.

Bei den nachfolgend beschriebenen Ergebnissen der finalen Untersuchungen muss berücksichtigt werden, dass die insgesamt relativ hohen (reduzierten) Bodenhöhen teilweise auf den Beitrag der verwendeten Systeme zurückzuführen sind und auf optimierten Systemen noch bessere Säuleneffizienzen erreicht werden können.

8.3.5. Abschließende Untersuchungen der Trenneffizienz

Zunächst wurden aus den hergestellten und funktionalisierten Chargen einige Polymere ausgewählt, die entweder bei den vorangehenden Experimenten die besten Peakformen zeigten oder die wegen ihrer Partikelgröße von Interesse waren. Als Referenzcharge wurde „EP07.skr_3g“ eingesetzt.

Von den ausgewählten Materialien wurden nach der unter Abschnitt 8.3.3 beschriebenen modifizierten Packvorschrift nach *M. Mock* Säulen gepackt. Dafür wurde stets funktionalisiertes Material verwendet, das zuvor noch nicht in einen Säulenkörper gepackt worden war, um die mechanische Belastung gering zu halten.

Die abschließenden Untersuchungen bestanden dann aus zwei Testreihen:

Einerseits wurden sieben Trennsäulen an der Anlage mit Suppressor und Leitfähigkeitsdetektion untersucht. Als Eluent wurde dabei die schon beschriebene 3,5 mmol/l Natriumcarbonatlösung verwendet. Als Analyten wurden Chlorid (2 mg/l), Bromid und Sulfat

(je 10 mg/l) bei verschiedenen Flussraten untersucht. Da Sulfat spät eluiert und daher von den apparativen Einflüssen am geringsten betroffen ist (s. Abschnitt 8.3.4), wird in den folgenden Abschnitten nur dieser Analyt betrachtet.

Andererseits wurden acht Trennsäulen auf dem System „844 UV/VIS Compact IC“ untersucht. Bei dieser zweiten Testreihe wurde aufgrund der besseren Peaksymmetrie Iodat mit einer Konzentration von 15 mg/l als Analyt verwendet. Da die Retentionszeiten mit Natriumcarbonat als Eluenten zu gering ausfielen, wurde stattdessen ein 2,5 mmol/l Natriumhydrogencarbonat-Eluent verwendet. Die Detektion erfolgte bei 200 nm durch einen UV-Detektor.

Die in den Messungen ermittelten Werte werden als Mittelwerte aus drei bis sechs Messungen angegeben.

In der Messreihe an dem System mit eingebautem Suppressor und Leitfähigkeitsdetektion wurden folgende stationäre Phasen untersucht:

- E05B1_8g (Partikeldurchmesser: 5,34 µm)
- E22B1_8g (Partikeldurchmesser: 3,60 µm)
- E22C1_8g (Partikeldurchmesser: 3,24 µm)
- E28C1_8g (Partikeldurchmesser: 2,97 µm)
- E03C1_8g (Partikeldurchmesser: 2,56 µm)
- E03B1_8g (Partikeldurchmesser: 2,08 µm)
- E15C1_8g (Partikeldurchmesser: 1,71 µm)

In der Messreihe mit UV-Detektion waren es insgesamt acht Chargen, die in Säulenkörper gepackt und untersucht wurden:

- E05B1_8g (Partikeldurchmesser: 5,34 µm)
- EP07.skr_3g (Partikeldurchmesser: 4,54 µm)
- E22B1_8g (Partikeldurchmesser: 3,60 µm)
- E22C1_8g (Partikeldurchmesser: 3,24 µm)
- E03C1_8g (Partikeldurchmesser: 2,56 µm)
- E15B1_8g (Partikeldurchmesser: 2,30 µm)
- E03B1_8g (Partikeldurchmesser: 2,08 µm)
- E15C1_8g (Partikeldurchmesser: 1,71 µm)

In Tabelle 8-6 werden die wichtigsten Daten zum Packen der Säulen aufgeführt.

Nachdem das Durchflussvolumen erreicht worden war, wurde die Pumpe abgestellt und noch 30 Minuten gewartet, bevor die Trennsäule von der Packapparatur getrennt wurde. Im Gegensatz zu den in Abschnitt 7 beschriebenen Beobachtungen hatten auch die Trennsäulen, die mit den kleinen Partikeln gefüllt wurden, innerhalb der vorgesehenen Zeit den Druck komplett abgebaut. Nach dem Abschrauben wurde noch 3 Minuten lang mit dem Abschaben der überschüssigen Phase und dem abschließenden Verschließen des Säulenkörpers gewartet, da sich nach *M. Mock* das Packungsbett teilweise noch zusammenzieht, was zu Totvolumina im Säulenkörper führen kann.

Tabelle 8-6: Daten zum Packen der Trennsäulen für die finalen Messreihen.

Stationäre Phase	d _P REM / μm	Packdruck Packdauer	Durchfluss -volumen	Wartezeit bis zum Abnehmen von der Apparatur Pause vor dem Zuschrauben
E05B1_8g	5,34	52 MPa 80 min	315 ml	30 min 3 min
EP07.skr_3g	4,54	53 - 54 MPa 116 min	313 ml	30 min 3 min
E22B1_8g	3,60	50 - 52 MPa 163 min	ca. 300 ml	30 min 3 min
E22C1_8g	3,24	55 - 56 MPa 121 min	312 ml	30 min 3 min
E28C1_8g	2,97	54 - 53 MPa 272 min	305 ml	30 min 3 min
E03C1_8g	2,56	55 - 54 MPa 252 min	310 ml	30 min 3 min
E15B1_8g	2,30	50 - 52 MPa 289 min	302 ml	30 min 3 min
E03B1_8g	2,08	50 - 52 MPa 405 min	305 ml	30 min 3 min
E15C1_8g	1,71	54 - 55 MPa 612 min	307 ml	30 min 3 min

Die Charge mit den kleinsten Partikeln benötigte gegenüber der Charge mit den größten Partikeln mehr als die siebenfache Zeit, um das gewünschte Durchflussvolumen zu erreichen. Mit Ausnahme der Charge „E22C1_8g“ dauert das Packen erwartungsgemäß umso länger, je kleiner die Partikel werden.

Bevor die Ergebnisse der beiden Messreihen im Einzelnen vorgestellt werden, werden zunächst noch in Tabelle 8-7 die Fließgeschwindigkeiten betrachtet. Bei den hierbei angegebenen Werten handelt es sich um Mittelwerte aus drei bis sechs Messungen.

Tabelle 8-7: Fließgeschwindigkeiten der einzelnen Trennsäulen in Abhängigkeit der Flussraten.

Stationäre Phase	d _P REM / μm		Flussrate / ml/min					
			0,2	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1
		Fließgeschwindigkeit / mm/s	761 SD Compact IC					
E05B1_8g	5,34			0,56	0,93	1,29	1,66	2,03
E22B1_8g	3,60			0,55	0,90	1,26	1,62	1,98
E22C1_8g	3,24		0,39	0,58	0,94	1,30	1,68	1,85
E28C1_8g	2,97			0,56	0,93	1,29	1,63	1,98
E03C1_8g	2,56		0,35	0,53	0,87	1,19	1,54	
E03B1_8g	2,08			0,51	0,83	1,14	1,44	
E15C1_8g	1,71		0,34	0,50	0,80	1,05		
			844 UV/VIS Compact IC					
E05B1_8g	5,34		0,37	0,55	0,90	1,27	1,63	1,98
E03B1_8g	2,08	0,34	0,51	0,81	1,11	1,39	1,63	

Für das System mit UV-Detektion wurde die Fließgeschwindigkeit nur für zwei Säulen und mit Natriumcarbonat als Eluent bestimmt. Die Fließgeschwindigkeiten für diese Säulen unterscheiden sich zwischen beiden Systemen um weniger als 5%. Im System mit UV-Detektion sind sie etwas geringer als auf dem System mit Suppressoreinheit.

In den folgenden Abschnitten werden zur besseren Übersicht dann nur noch die Flussraten angegeben.

8.3.6. System mit Suppressor

In Abbildung 8-28 sind zunächst die bei den Messungen beobachteten Staudrücke dargestellt. Im untersuchten Bereich zeigt sich bei zunehmender Flussrate für alle Säulen ein nahezu linearer Anstieg. Da das System insgesamt weniger hohen Drücken standhielt als die HPLC-Anlagen in Abschnitt 7 konnte nicht untersucht werden, ob sich bei höheren Drücken die Packbetten ebenso verformen, wie es bei den RP-HPLC-Messungen beobachtet wurde. Außerdem konnten nicht alle Materialien bei höheren Flussraten gemessen werden.

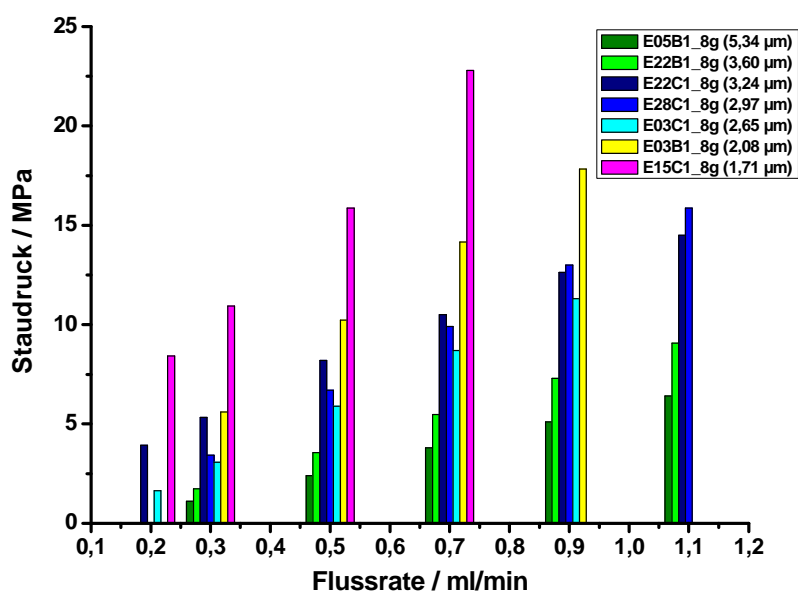


Abbildung 8-28: Beobachtete Staudrücke bei verschiedenen Flussraten in Abhängigkeit der Partikeldurchmesser der stationären Phasen; Eluent: 3,5 mmol/l Na_2CO_3 ; Temperatur: 314 K.

Der Graph in Abbildung 8-29 zeigt die bei einer Flussrate von 0,5 ml/min beobachteten Staudrücke der Trennsäulen in Abhängigkeit der mittleren Partikeldurchmesser der eingesetzten Polymerchargen. Die niedrigsten Staudrücke zeigt erwartungsgemäß die Trennsäule mit dem größten, die höchsten Staudrücke die Trennsäule mit dem kleinsten Trägermaterial. Im Bereich dazwischen verhalten sich nicht alle Trennsäulen wie erwartet. Eigentlich sollte der Druck nach A. Jerkovich *et al.* mit abnehmendem Partikeldurchmesser exponentiell ansteigen [14].

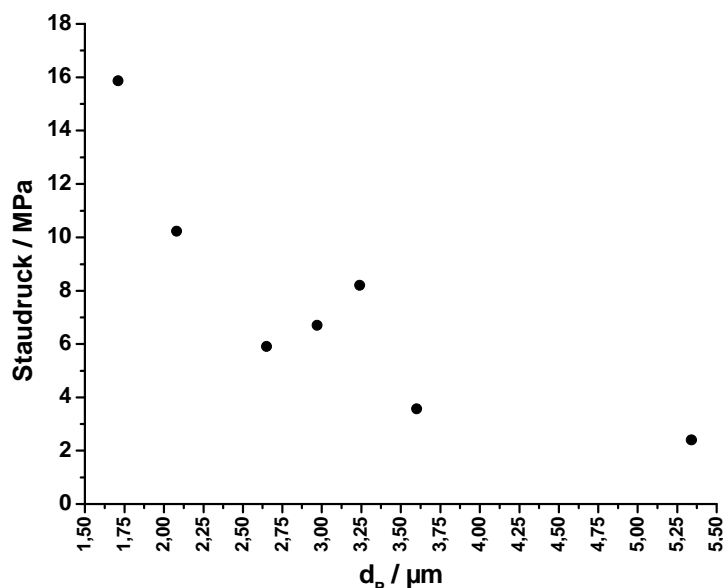


Abbildung 8-29: Beobachtete Staudrücke bei 0,5 ml/min in Abhängigkeit der Partikeldurchmesser der stationären Phasen; Eluent: 3,5 mmol/l Na_2CO_3 ; Temperatur: 314 K.

Die beiden Phasen „E22C1_8g“ (3,24 μm) und „E28C1_8g“ (2,97 μm) zeigen vergleichsweise hohe Staudrücke, die deutlich vom Verlauf der Staudrücke der übrigen Phasen abweichen. Dies ist vermutlich auf Unterschiede im Packungsbett zurückzuführen.

Im Folgenden werden die mittleren effektiven Bodenhöhen und die Symmetriefaktoren von Sulfat dargestellt.

Die verglichenen Trennsäulen zeigen bei einer Flussrate von 0,5 ml/min für Sulfat mittlere Nettoretentionszeiten zwischen 24 Minuten und 30 Minuten, womit die Vorgabe für die Vergleichbarkeit erfüllt ist.

Auffällig sind in Abbildung 8-30 die schlechten Ergebnisse der beiden kleinsten Chargen. Die Trennsäule mit dem Material „E15C1_8g“ zeigt außerdem bei einer Flussrate von 0,5 ml/min eine gegenüber den Messungen bei den anderen Flussraten unerwartet schlechte Effizienz. In Abbildung 8-31 sind die beobachteten Symmetrien der Peaks dargestellt und auch hier zeigen die beiden Chargen mit den kleinsten Partikeldurchmessern die stärksten Abweichungen zur idealen Peakform, was die schlechte Trenneffizienz erklärt. Offenbar liegt wie bei den Experimenten zur RP-HPLC das Problem in einem schlecht gepackten Säulenbett.

Für die anderen untersuchten Chargen zeigt sich, dass das Material „E05B1_8g“ mit den größten Partikeln erwartungsgemäß auch die höchsten effektiven Bodenhöhen hat. Die übrigen Chargen zeigen bessere Trenneffizienzen. Dabei fällt die Phase „E22B1_8g“ mit besonders guten Werten auf, so dass wiederum keine direkte Abhängigkeit zwischen Partikelgröße und Bodenhöhe hergestellt werden kann.

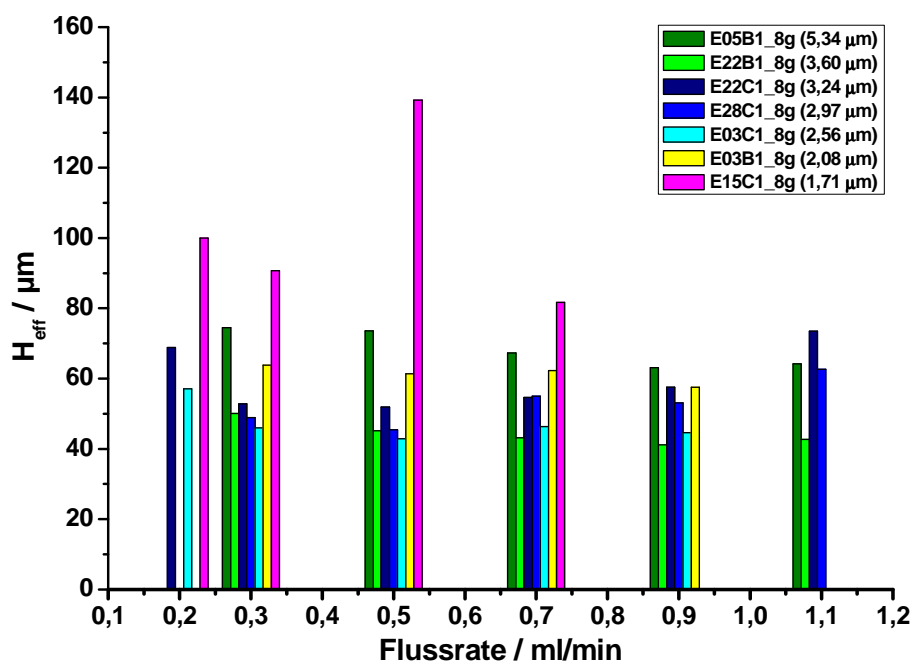


Abbildung 8-30: Mittlere effektive Bodenhöhen für Sulfat bei verschiedenen Flussraten in Abhängigkeit der mittleren Partikeldurchmesser; Eluent: 3,5 mmol/l Na_2CO_3 ; Temperatur: 314 K.

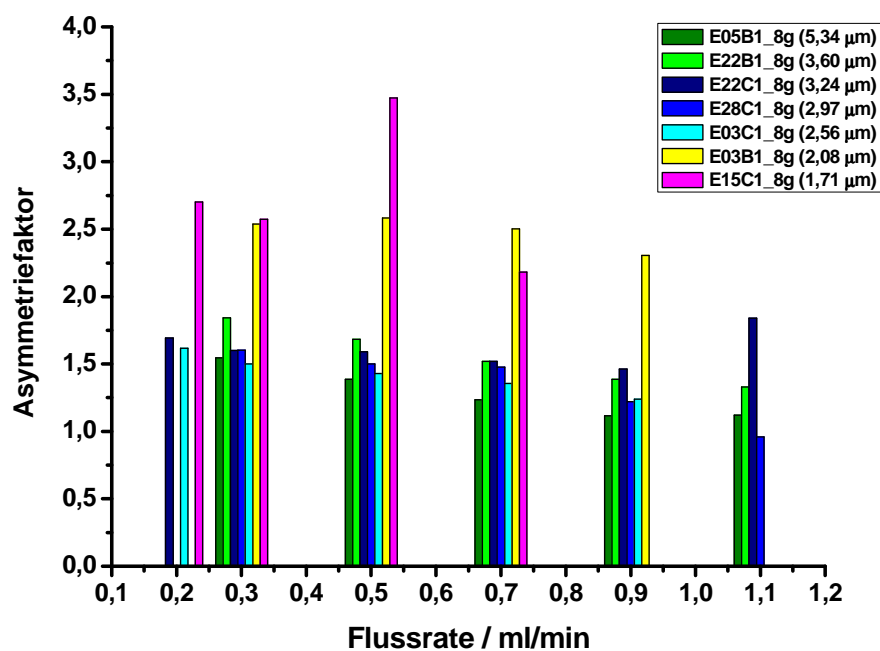


Abbildung 8-31: Mittlere Asymmetriefaktoren für Sulfat bei verschiedenen Flussraten in Abhängigkeit der mittleren Partikeldurchmesser; Eluent: 3,5 mmol/l Na_2CO_3 ; Temperatur: 314 K.

Wie schon bei der Untersuchung der noch nicht funktionalisierten Phasen zeigt der Vergleich der reduzierten effektiven Bodenhöhen in Tabelle 8-8, dass diejenigen Phasen mit ähnlichen Werten dem erwarteten Trend folgen. Sowohl „E05B1_8g“ und „E22B1_8g“ als auch „E22C1_8g“, „E28C1_8g“ und „E03C1_8g“ zeigen untereinander mit abnehmendem Partikeldurchmesser auch kleinere Bodenhöhen. Die beiden Gruppen sind in Abbildung 8-30 und in Tabelle 8-8 mit blauer und grüner Farbe gekennzeichnet.

Bei den RP-HPLC-Experimenten in Abschnitt 7 hatten die Chargen „KSP220409_B1“ und „KSP220409_C1“ bei quasi gleicher reduzierter Bodenhöhe den erwarteten Verlauf

zueinander gezeigt. Daher wird vermutet, dass das auch bei den ionenchromatographischen Messungen für „E22B1_8g“ und „E22C1_8g“ der Fall gewesen wäre, falls beide Säulen dieselbe Packungsgüte aufweisen würden.

Tabelle 8-8: Reduzierte effektive Bodenhöhen der verschiedenen Phasen für Sulfat.

Stationäre Phase	$d_{p\text{ REM}}$ / μm		Flussrate / ml/min					
			0,2	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1
E05B1_8g	5,34	reduzierte effektive Bodenhöhe		14	14	13	12	12
E22B1_8g	3,60			14	13	12	11	12
E22C1_8g	3,24		21	16	16	17	18	22
E28C1_8g	2,97			16	15	19	18	21
E03C1_8g	2,56		22	18	17	18	17	
E03B1_8g	2,08			31	30	30	28	
E15C1_8g	1,71		58	53	81	48		

Für die Trennsäulen mit den Polymeren „E03B1_8g“ und „E15C1_8g“ liegen die ermittelten Werte deutlich höher, was die zuvor beobachteten Ergebnisse bestätigt. Gründe für die besonders schlechte Packbarkeit des Materials „E15C1_8g“ bzw. „KSP150210_C1“ könnten einerseits das in Abbildung 8-13 beobachtete Vorhandensein von Agglomeraten und andererseits die relativ breite Größenverteilung sein. Das Verhältnis von 1/2,7 vom größten zum kleinsten beobachteten Partikeldurchmesser ist deutlich höher als bei den anderen Chargen, die Werte zwischen 1/1,5 und 1/1,9 zeigen.

Interessant ist, dass die Werte für die reduzierten Bodenhöhen mit Ausnahme des kleinsten Materials teilweise um ein Vielfaches schlechter sind als bei den unfunktionalisierten Trennsäulen. Die Ursache hierfür sind wahrscheinlich einerseits die zusätzliche mechanische Belastung während der Funktionalisierung und andererseits die Wirkung der funktionellen Gruppen auf der Partikeloberfläche:

Da sich geladenen Partikel in einer Suspension untereinander und eventuell auch von der Gehäusewandung abstoßen, sind die Bedingungen während des Packprozesses völlig andere als für ungeladene Partikel. Zwar wurden salzhaltige Packeluenten verwendet, was dazu führt, dass die Partikel gegeneinander abgeschirmt werden und sich somit weniger abstoßen, jedoch wurden keine Untersuchungen bezüglich der jeweils optimalen Einstellung des Packeluenten durchgeführt. Die Packprozedur für die unfunktionalisierten PS/DVB-Chargen wurde hingegen weitergehend untersucht, woraus beispielsweise die Verwendung eines Packslurries mit hoher Dichte und der Einsatz von Ultraschall zur Generierung einer dichten und gleichförmigen Packung resultierte.

Neben der Symmetrie einer Trennstrecke hat die Lage der funktionellen Gruppen einen entscheidenden Einfluss auf die Effizienz. Während bei den nicht funktionalisierten Phasen die Wechselwirkung der Analyten mit der stationären Phase an der gesamten Oberfläche stattfinden kann, ist die Wechselwirkung mit den Aminogruppen lokal beschränkt und beispielsweise davon abhängig, ob die Gruppen regelmäßig verteilt sind und ob sie eher vereinzelt oder dicht zusammenliegend auftreten.

Porosität

Ebenso wie es in Abschnitt 7.4 geschehen ist, wird auch bei der Untersuchung der funktionalisierten Phasen die Porosität miteinander verglichen. Allerdings wurden die funktionalisierten Phasen nicht direkt auf ihre Porosität hin untersucht, so dass im Folgenden lediglich ein Vergleich der in Abschnitt 6 beschriebenen Ergebnisse für die verwendeten Trägermaterialien stattfindet.

In Abbildung 8-32 sind zunächst die mittleren Porendurchmesser in Abhängigkeit von den Partikeldurchmessern graphisch dargestellt. Mit Ausnahme der Chargen „KSP030609_B1“ (verwendet für „E03B1_8g“) und „KSP220409_B1“ (verwendet für „E22B1_8g“), die mit 6,6 nm und 4,5 nm den größten und den kleinsten Wert zeigen, ergeben sich keine größeren Abweichungen.

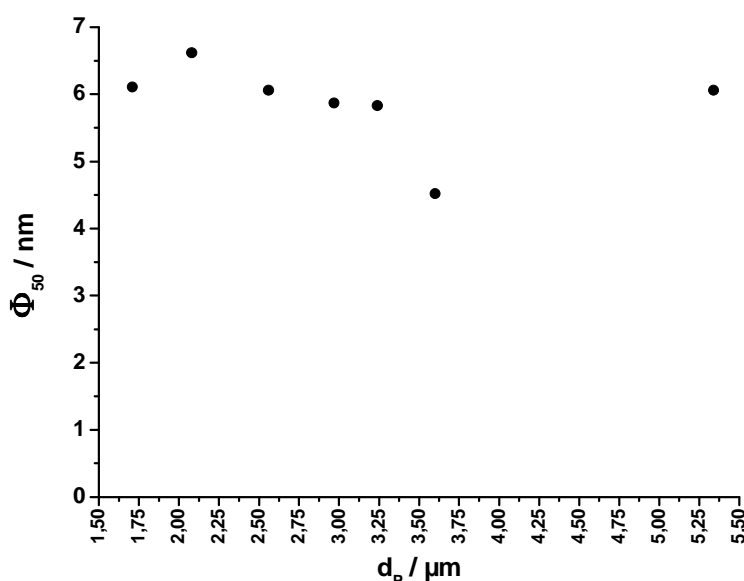


Abbildung 8-32: Vergleich der mittleren Porendurchmesser derjenigen Ausgangsmaterialien, die für die Herstellung der Trennsäulen, welche mittels Leitfähigkeitsdetektion untersucht wurden, verwendet wurden.

In Abbildung 8-33, worin die Rückstandssummenverteilungen der verschiedenen Chargen gezeigt werden, zeigen sich nur im meso- und makroporösen Bereich kleinere Unterschiede. Dieser Bereich ist zur besseren Übersicht in Abbildung 8-34 vergrößert dargestellt.

Die Materialien „KSP030609_B1“ (2,08 μm) und „KSP030609_C1“ (2,56 μm) zeigen die höchsten Anteile großer Poren, während sich vor allem im Bereich großer Meso- und kleiner Makroporen für die Polymere „KSP150210_C1“ (1,71 μm), „KSP050509_B1“ (5,34 μm) und „KSP280409_C1“ (2,97 μm) geringere Werte ergeben.

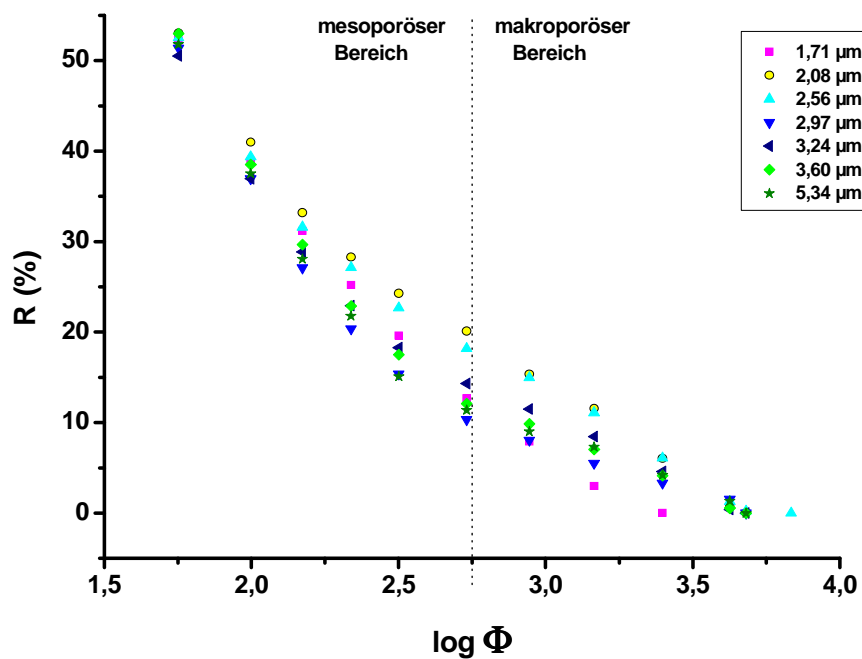
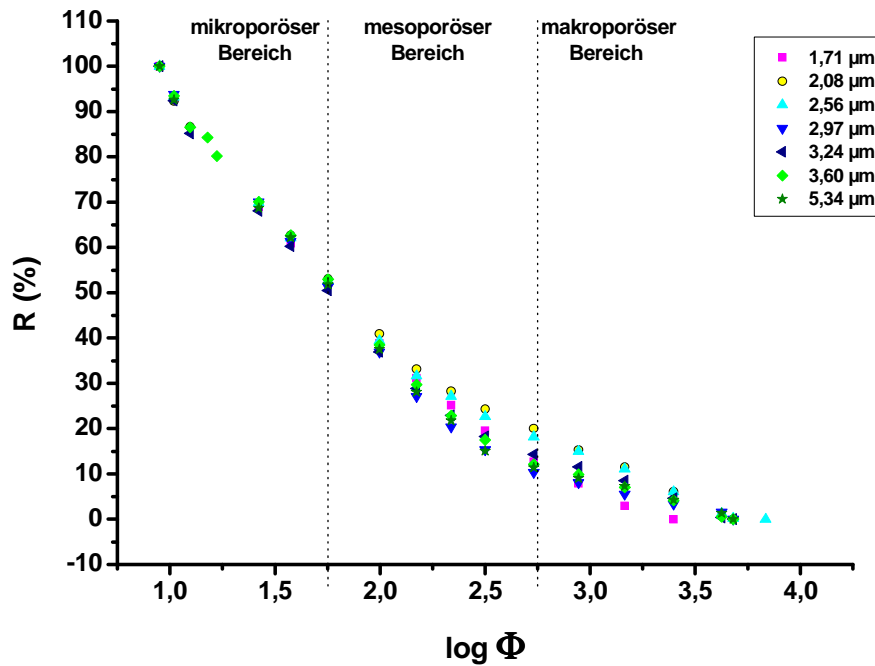


Abbildung 8-34: Ausschnitt der Rückstandssummenverteilungen aus Abbildung 8-33.

In Abbildung 8-35 sind die spezifischen Oberflächen dargestellt. Sie unterscheiden sich mit Ausnahme von „KSP220409_B1“ nur gering und liegen im Bereich um $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$. Die besonders hohe Oberfläche der zweitgrößten Charge werden durch die nach Abbildung 8-32 kleineren Poren verursacht.

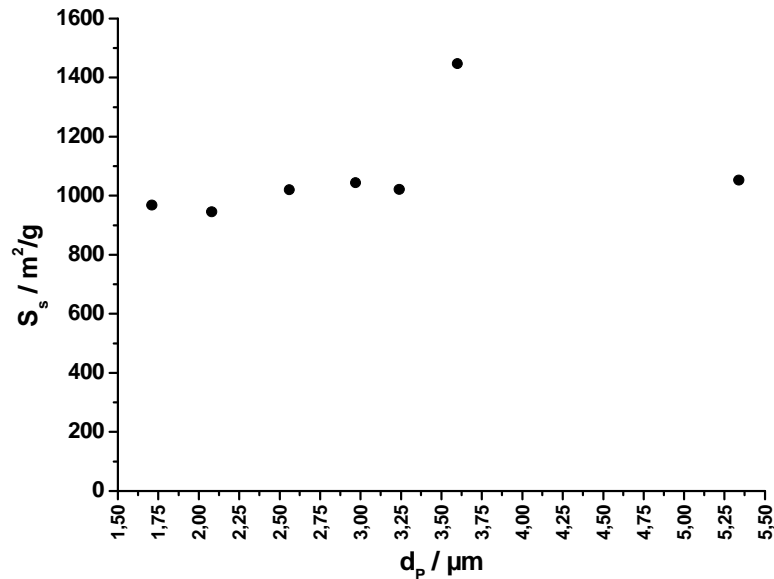


Abbildung 8-35: Vergleich der mittleren spezifischen Oberflächen derjenigen Ausgangsmaterialien, die für die Herstellung der Trennsäulen, welche mittels Leitfähigkeitsdetektion untersucht wurden, verwendet wurden.

Die ermittelten spezifischen Porenvolumina liegen im Bereich um 1,5 ml/g. Den kleinsten Wert liefert mit 1,48 ml/g die Phase „KSP150210_C1“, während „KSP220409_B1“ mit 1,64 ml/g das größte Porenvolumen zeigt.

Die skelettalen Dichten liegen mit Werten zwischen 0,97 g/ml und 1,02 g/ml geringfügig unter dem nach *S. Schütze* erwarteten Wert von 1,05 g/ml [5]. Auch die Materialdichten der einzelnen Phasen unterscheiden sich nur geringfügig voneinander und liegen zwischen 0,38 g/ml und 0,41 g/ml.

Insgesamt zeigen alle Chargen ein ähnlich poröses Verhalten und es bestätigt sich auch in dieser Messreihe, dass zwischen den beobachtbaren Unterschieden und der beobachteten Trennleistung keine offensichtlichen Zusammenhänge bestehen. Einzig die große Oberfläche der Charge „KSP220409_B1“ könnte mit der guten Trennleistung in Zusammenhang gebracht werden.

8.3.7. System mit UV-Detektion

Die im Folgenden beschriebene Messreihe wurde zuletzt durchgeführt. Neben den beiden neu gepackten Trennsäulen „E15B1_8g“ und „EP07.skr_3g“ wurden die bereits in der vorangegangenen Messreihe verwendeten Trennsäulen eingesetzt.

In Abbildung 8-36 sind die bei den Messungen beobachteten Staudrücke dargestellt. Im untersuchten Bereich zeigt sich bei zunehmender Flussrate für alle Säulen ein quasi linearer Anstieg, was den Ergebnissen der zuvor besprochenen Messreihe entspricht. Die höchsten Staudrücke zeigt erwartungsgemäß die Trennsäule, die mit den kleinsten Partikeln befüllt ist. Aber wie auch bei den Messungen an der anderen Anlage beobachtet, verhalten sich nicht alle Trennsäulen wie erwartet. Säulen mit kleineren Partikeldurchmessern zeigen nicht immer größere Staudrücke als Säulen mit größeren Partikeln, wie die Beispiele „E22B1_8g“

(3,60 μm) und „EP07.skr_3g“ (4,54 μm) sowie „E03C1_8g“ (2,56 μm) und „E22C1_8g“ (3,24 μm) zeigen.

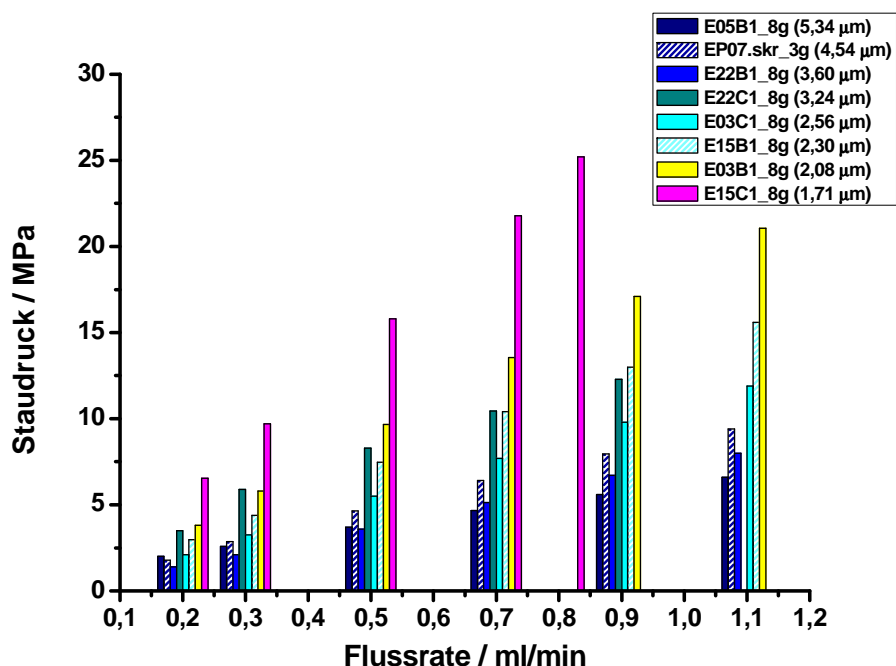


Abbildung 8-36: Beobachtete Staudrücke bei verschiedenen Flussraten in Abhängigkeit der Partikeldurchmesser der stationären Phasen; Eluent: 2,5 mmol/l NaHCO_3 ; Temperatur: 314 K.

Innerhalb der Messreihe wurden einige Säulen mehrfach untersucht. Dabei wurde teilweise die Messreihe an einem anderen Tag wiederholt und teilweise ein zweiter Durchlauf der Flussratenvariation direkt an den ersten Durchgang angeschlossen. Es wurde dabei immer von der niedrigsten zur höchsten Flussrate gemessen. In der nächsten Abbildung sind die dabei beobachteten Veränderungen der Staudrücke aufgetragen.

Während sich die beobachteten Drücke für die meisten Säulen nur geringfügig änderten, so dass ihr Verhalten dem von „E05B1_8g“ in Abbildung 8-37 entsprach, traten für die Materialien „E03B1_8g“ und „E15C1_8g“ stärkere Veränderungen auf. Von Messung zu Messung stiegen die Staudrücke an. Gleichzeitig änderten sich die Peakformen, wie es in den Abbildungen 8-38 und 8-39 dargestellt wird. Dies deutet auf eine Verschiebung der Packbetten durch die hohen Staudrücke und den Wechsel zwischen den Flussraten hin, wie es auch in Abschnitt 7 bei den Experimenten mit den RP-HPLC-Säulen beobachtet werden konnte.

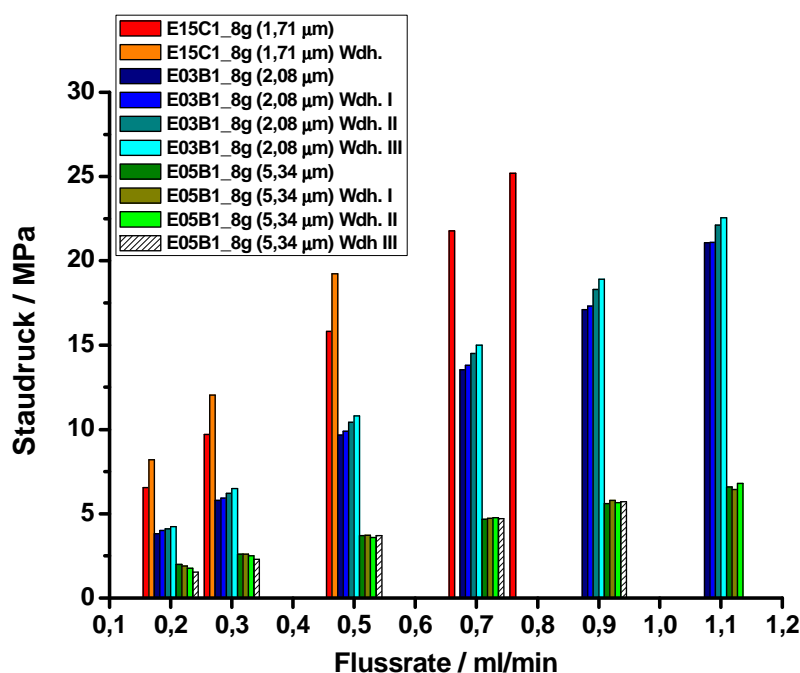


Abbildung 8-37: Veränderung der Staudrücke bei wiederholter Messung; Eluent: 2,5 mmol/l NaHCO₃; Temperatur: 314 K.

Zunächst sind in Abbildung 8-38 die Ergebnisse der Messungen auf der Trennsäule mit dem Material „E03B1_8g“ dargestellt. Beim ersten und beim zweiten Durchgang wurde jeweils eine Messreihe von 0,2 ml/min bis hoch zu 1,1 ml/min durchgeführt. Nach der Messung bei der höchsten Flussrate wurde der Eluentenstrom gestoppt. Bei den anderen vier Durchgängen dagegen wurden zwei Messreihen hintereinander durchgeführt. Durchgang „4“ wurde direkt im Anschluss an Durchgang „3“ gemessen, indem nach Beenden der Messung bei der höchsten Flussrate von 1,1 ml/min wieder bei 0,2 ml/min begonnen wurde. Ebenso verhält es sich mit den Durchgängen „5“ und „6“. Nach dem jeweiligen Wechsel von 1,1 ml/min auf 0,2 ml/min wurden einige Messungen durchgeführt, die jedoch nicht ausgewertet wurden. Dies sollte dazu dienen, dass sich der zuvor aufgebaute Druck wieder abbauen konnte.

Es zeigt sich, dass bei dieser Trennsäule die Veränderungen der Peakformen bei Flussraten bis zu 0,7 ml/min nur temporär auftreten. Wurden zwei Messreihen direkt hintereinander ausgeführt, verschlechterte sich die Peakform innerhalb der zweiten Messreihe, was besonders ab einer Flussrate von 0,5 ml/min zu erkennen war. Wenn jedoch eine neue Messreihe gestartet wurde, nachdem die Säule zuvor vom System abgehängt worden war, sah die Peakform wieder normal aus, wie der Vergleich der Durchgänge „3“ und „5“ zeigt. Bei den höheren Flussraten wurde die Peakform allerdings mit jedem Durchgang schlechter, auch wenn die Säule zwischendurch einige Tage ruhen konnte.

Vermutlich kann sich das Packbett im Gegensatz zu den RP-HPLC-Säulen bei geringen Flussraten und bei längerer Lagerzeit teilweise wieder regenerieren, was an der Abstoßung der aufgetragenen funktionellen Gruppen liegen könnte. Bei höheren Flussraten, oder wenn zu wenig Zeit zur Regeneration bleibt, bleiben die Verformungen dagegen erhalten oder werden noch verstärkt.

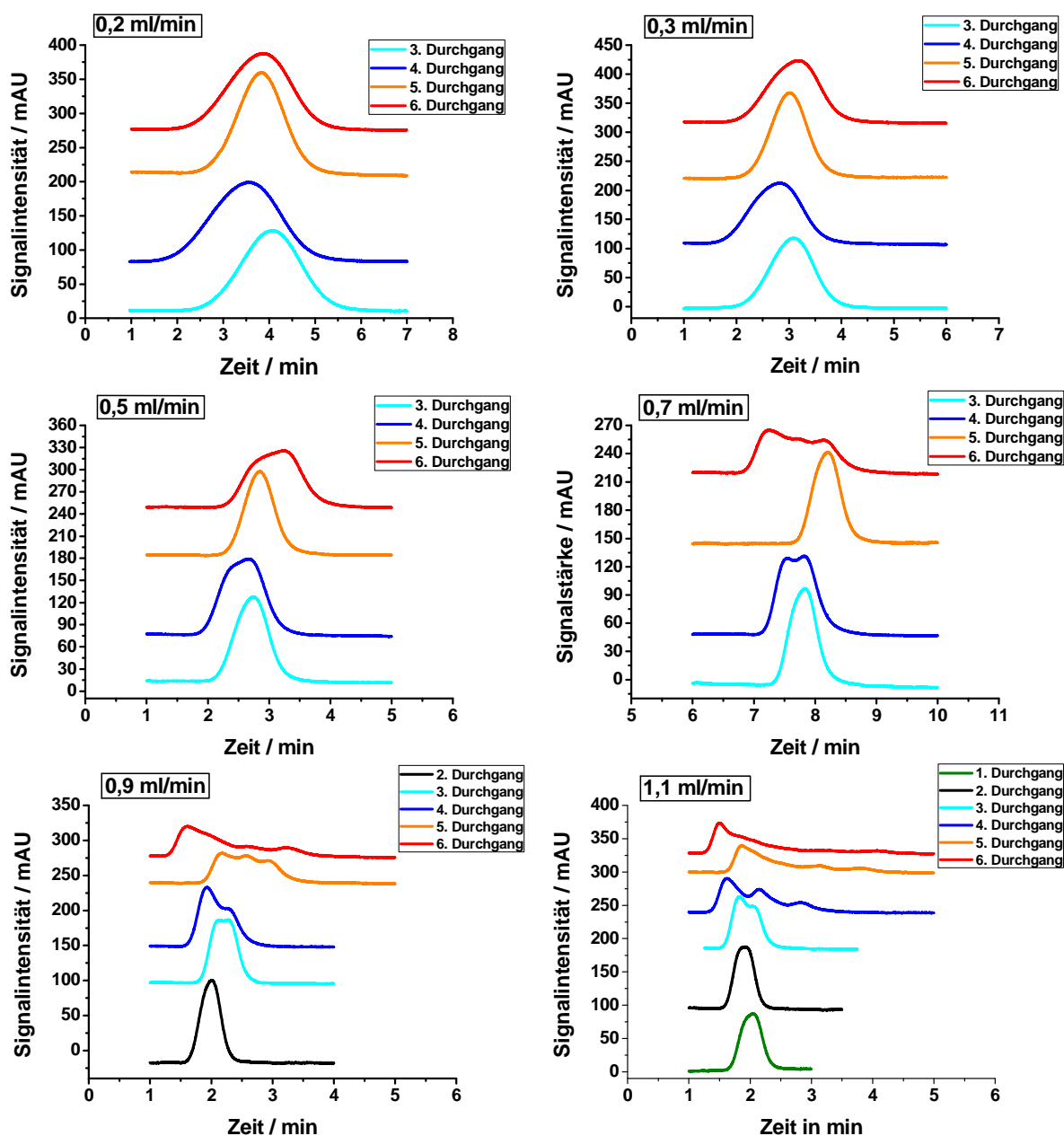


Abbildung 8-38: Veränderung der Peakformen von Iodat bei wiederholter Messung bei verschiedenen Flussraten; Material: „E03B1_8g“; Eluent: 2,5 mmol/l NaHCO₃; Temperatur: 314 K.

Für die Phase „E15C1_8g“ wurden bei der Durchführung zweier direkt aneinander anschließender Messreihen ebenfalls Veränderungen der Peakform festgestellt, wie Abbildung 8-39 zeigt. Die Peaks im zweiten Durchgang wurden spitzer und gleichzeitig deutet sich die Ausbildung einer Schulter an. Dadurch wurden sehr hohe Symmetriefaktoren erhalten, die deutlich höhere Bodenhöhen als auf allen anderen untersuchten Säulen bedingen. Bei den ab hier angegebenen Daten aus den chromatographischen Untersuchungen sowie bei den in Abbildung 8-36 dargestellten Staudrücken handelt es sich um Werte, die aus dem jeweils ersten Messdurchgang ermittelt wurden.

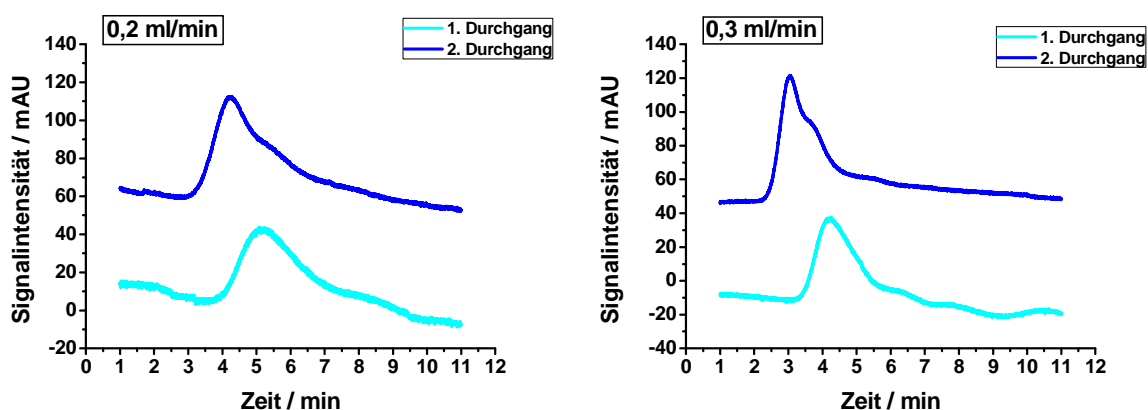


Abbildung 8-39: Veränderung der Peakformen von Iodat bei wiederholter Messung der verschiedenen Flussraten; Material: „E15C1_8g“; Eluent: 2,5 mmol/l NaHCO₃; Temperatur: 314 K.

In Abbildung 8-40 sind die für das Material „E15C1_8g“ ermittelten Bodenhöhen nicht angegeben, da sie um ein Vielfaches höher sind als die der anderen Säulen und im Bereich mehrerer hundert Mikrometer liegen. Auch in der vorangehenden Messreihe auf der Anlage mit Suppressor zeigt diese Säule die schlechtesten Effizienzen, allerdings waren die Unterschiede nicht derart groß. Das liegt vermutlich daran, dass sich das Packbett bereits in dieser ersten Messreihe verändert hat, so dass die Unterschiede nun noch größer erscheinen.

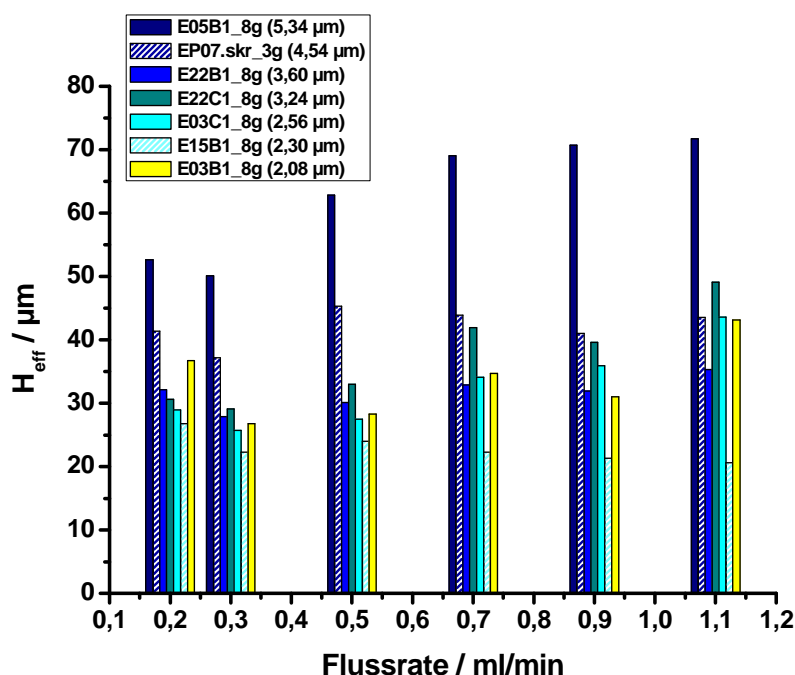


Abbildung 8-40: Mittlere Bodenhöhen für Iodat bei verschiedenen Flussraten in Abhängigkeit der Partikeldurchmesser der stationären Phasen; Eluent: 2,5 mmol/l NaHCO₃; Temperatur: 314 K.

Auch in dieser Messreihe bestätigt sich, dass nicht durchgängig für alle Trennsäulen eine einheitliche Korrelation von Partikeldurchmesser und effektiver Bodenhöhe beobachtet wird. Bei einer Flussrate von 0,2 ml/min jedoch wird der Trend höherer Effizienzen bei geringerem Partikeldurchmesser von sechs der acht Trennsäulen erfüllt. Die Farbzurordnung in Abbildung 8-40 soll dies verdeutlichen. Ab einer Flussrate von 0,3 ml/min weichen die Ergebnisse der beiden Chargen „E22C1_8g“ und „E03C1_8g“ dann ab und sie zeigen

schlechtere Bodenhöhen. Wie bei der Messreihe unter Umkehrphasenbedingungen zeigt „E15B1_8g“ bzw. „KSP150210_B1“ insgesamt die geringsten Bodenhöhen.

Bei der Betrachtung der reduzierten effektiven Bodenhöhen in Tabelle 8-9 fällt zunächst auf, dass „E15C1_8g“ völlig andere Werte zeigt als die übrigen Chargen, was an den sehr schlechten Peakformen liegt.

Tabelle 8-9: Reduzierte effektive Bodenhöhen der verschiedenen Phasen für Iodat.

Stationäre Phase	d _p REM / µm		Flussrate / ml/min						
			0,2	0,3	0,5	0,7	0,8	0,9	1,1
E05B1_8g	5,34	reduzierte effektive Bodenhöhe	10	9	12	13		13	13
EP07.skr_3g	4,54		9	8	10	10		9	10
E22B1_8g	3,60		9	8	8	9		9	10
E22C1_8g	3,24		9	9	10	13		12	15
E03C1_8g	2,56		11	10	11	13		14	17
E15B1_8g	2,30		12	10	10	10		9	9
E03B1_8g	2,08		18	13	14	17		15	21
E15C1_8g	1,71		259	243	1036	416	476		

„E03B1_8g“ zeigt, wie auch schon in der Messreihe mit dem suppressierten System, etwas höhere Werte als die übrigen sechs Phasen. Diese sechs Trennsäulen hingegen zeigen hinsichtlich der minimalen Werte der reduzierten effektiven Bodenhöhen sehr ähnliche Ergebnisse, was den Beobachtungen in Abbildung 8-40 entspricht.

In Abbildung 8-41 sind die Symmetrien dargestellt.

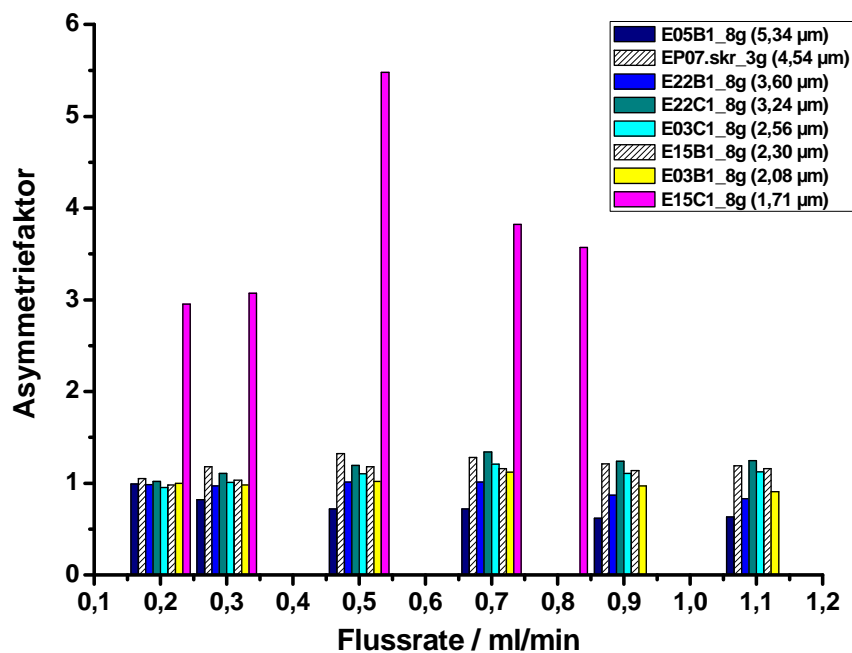


Abbildung 8-41: Gemittelte Asymmetriefaktoren für Iodat bei verschiedenen Flussraten in Abhängigkeit der Partikeldurchmesser der stationären Phasen; Eluent: 2,5 mmol/l NaHCO₃; Temperatur: 314 K.

Für Iodat liegen die Faktoren viel dichter am Idealwert eins als es für Sulfat in der vorherigen Messreihe der Fall gewesen ist. Dies erklärt die besseren Trenneffizienzen, da die Symmetrie in die Berechnung der systematischen Bodenzahl und somit in die effektive Bodenhöhe mit eingeht (siehe Abschnitt 2.2).

Wie schon beschrieben, zeigt die Säule mit der Charge „E15C1_8g“ um ein Vielfaches schlechtere Symmetriewerte als alle anderen Chargen.

Für die Phase mit den größten Partikeln tritt mit zunehmender Flussrate ein vermehrtes *Fronting* der Peaks auf, das direkt mit einer zunehmenden Bodenhöhe korreliert. Die größten Abweichungen vom Idealwert zeigen daneben „EP07.skr_3g“ und „E22C1_8g“, bei denen ein *Tailing* der Peaks auftritt.

Porosität

In diesem Abschnitt erfolgt wieder der Blick auf die Porosität der nicht funktionalisierten Polymerchargen, welche als Ausgangsmaterial für die funktionalisierten stationären Phasen dienen. Wie schon bei der Messreihe auf dem suppressierten System bilden die Chargen „KSP030609_B1“ (2,08 μm) und „KSP220409_B1“ (3,60 μm), mit 6,6 nm und 4,5 nm, den Größenrahmen für die mittleren Porendurchmesser, innerhalb dessen sich die anderen Phasen bewegen.

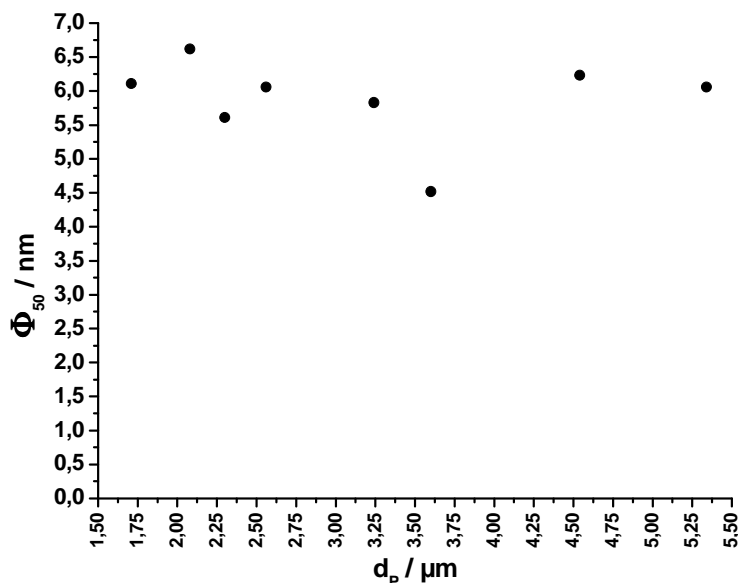


Abbildung 8-42: Vergleich der mittleren Porendurchmesser derjenigen Ausgangsmaterialien, die für die Herstellung der Trennsäulen, welche mittels UV-Detektion untersucht wurden, verwendet wurden.

Da sechs der acht Trennsäulen mit der im letzten Teilabschnitt beschriebenen Messreihe übereinstimmen, ergibt sich bei der Betrachtung der Rückstandssummenverteilung in Abbildung 8-43 ein sehr ähnliches Bild. Im mikroporösen Bereich unterscheiden sich die Phasen kaum. Um die Unterschiede im meso- und im makroporösen Bereich besser erkennen zu können, wird in Abbildung 8-46 wieder ein vergrößerter Ausschnitt gezeigt.

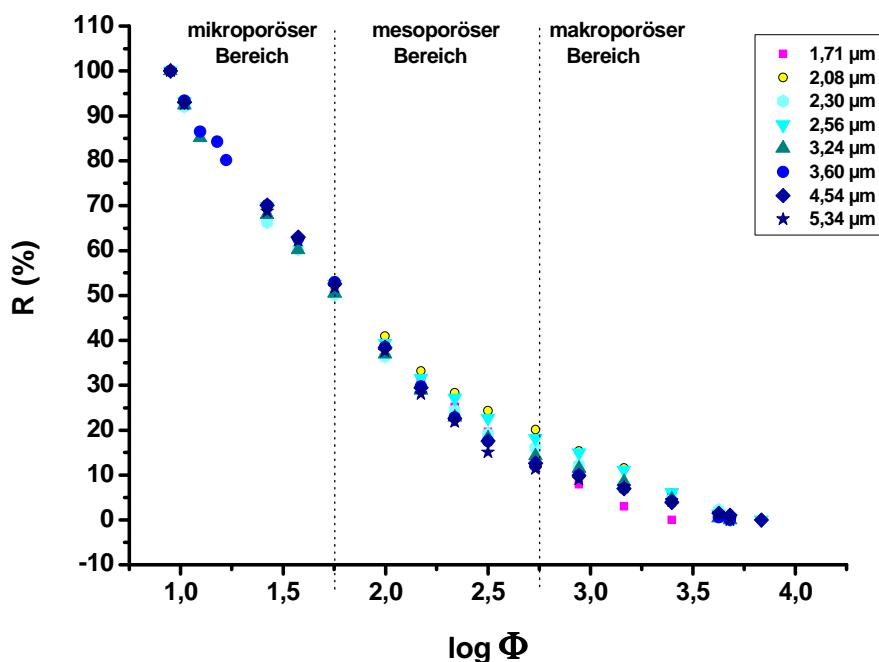


Abbildung 8-43: Rückstandssummenverteilungen derjenigen Ausgangsmaterialien, die für die Herstellung der Trennsäulen, welche mittels UV-Detektion untersucht wurden, verwendet wurden.

Die Verteilung der extern bezogenen Referenzcharge „P070821A7.skr“ verläuft quasi genauso wie die von „KSP220409_B1“. Im oberen mesoporösen Bereich liegt der Anteil an entsprechenden Poren somit unter dem von „KSP030609_B1“ oder „KSP030609_C1“, aber über dem von „KSP050509_B1“.

Die Rückstandssummenverteilung des Polymers „KSP150210_B1“ mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 2,30 μm zeigt einen Verlauf im mittleren Bereich, ähnlich wie „KSP220409_C1“.

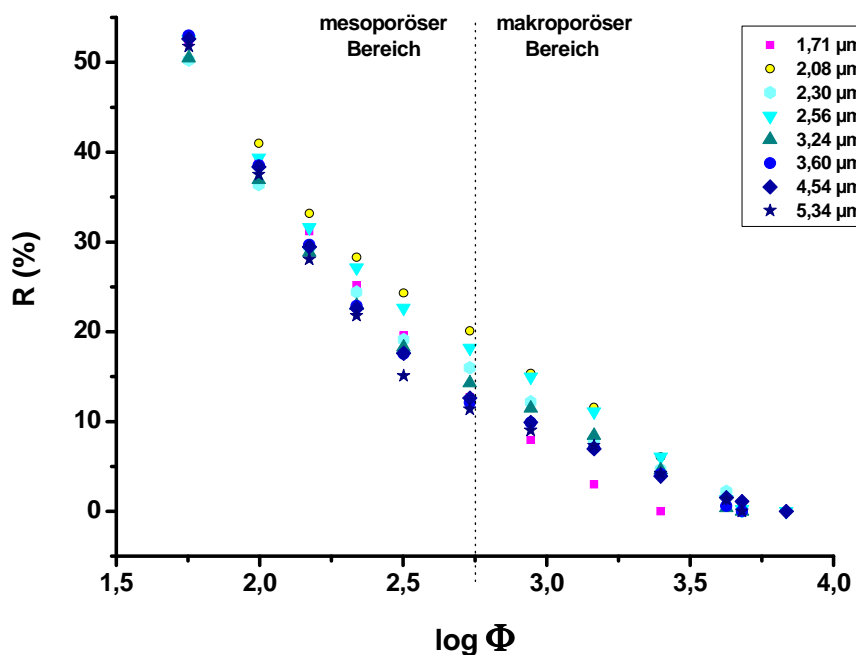


Abbildung 8-44: Ausschnitt aus Abbildung 8-43.

Die in Abbildung 8-45 dargestellten spezifischen Oberflächen liegen um $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$, wobei „KSP220409_B1“ aufgrund der kleineren mittleren Porendurchmesser einen größeren Wert zeigt. Auch dies entspricht den Ergebnissen der zuvor betrachteten Messreihe. Die gegenüber der zweiten Messreihe neu betrachteten Chargen „KSP150210_B1“ und „P070821A7.skr“ liegen im mittleren Bereich und unterscheiden sich hinsichtlich ihrer spezifischen Oberfläche kaum von den anderen Chargen.

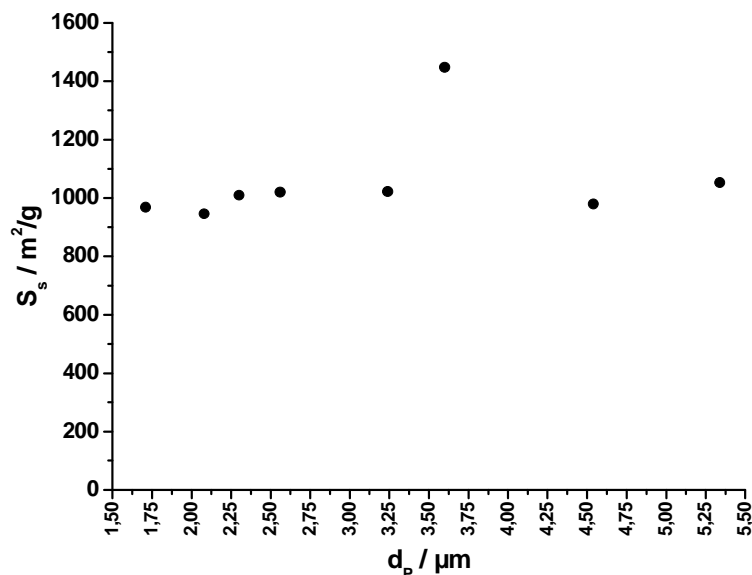


Abbildung 8-45: Vergleich der mittleren spezifischen Oberflächen derjenigen Ausgangsmaterialien, die für die Herstellung der Trennsäulen, welche mittels UV-Detektion untersucht wurden, verwendet wurden.

Die spezifischen Porenvolumina liegen im Bereich um $1,5 \text{ ml/g}$. Den kleinsten Wert liefert mit $1,42 \text{ ml/g}$ die Phase „KSP150210_B1“, während „KSP220409_B1“ mit $1,64 \text{ ml/g}$ das größte Porenvolumen zeigt.

Auch bezüglich der skelettalen Dichten und der beobachteten Materialdichten ergeben sich keine Abweichungen zur vorangegangenen Messreihe. Für die Materialdichte ergeben sich Werte um $0,4 \text{ g/ml}$ und die skelettalen Dichten liegen mit Werten um $1,0 \text{ g/ml}$ etwas unter dem erwarteten Wert von $1,05 \text{ g/ml}$.

Zusammenfassend lässt sich somit auch hier sagen, dass die porösen Eigenschaften der acht Phasen sehr ähnlich sind und dass die gefundenen Unterschiede keinen direkt erkennbaren Einfluss auf die Trennleistung haben.

8.4. Zusammenfassung der Ergebnisse

Nachdem erfolgreich PS/DVB-Chargen mit verschiedenen Partikeldurchmessern hergestellt wurden, erfolgte in diesem Teil der Arbeit die Untersuchung der funktionalisierten Phasen hinsichtlich ihrer chromatographischen Eigenschaften beim Einsatz in der Ionenaustauschchromatographie.

Zunächst wurden von verschiedenen Phasen kleine Ansätze mit VB-DEMA funktionalisiert. Durch vergleichende Messungen dieser Phasen war es schließlich möglich, die Synthesen für weitere Ansätze so zu modifizieren, dass schließlich Trennsäulen erhalten wurden, deren Retentionszeiten für Sulfat sich um nicht mehr als 30% voneinander unterschieden. Von den derart funktionalisierten Phasen wurde ein Teil ausgewählt, um damit weitergehende Untersuchungen durchzuführen.

Die hergestellten Trennsäulen zeigten hohe Austauschkapazitäten und eine gute Trennung der sieben Analytanionen. Allerdings lagen die beobachteten Effizienzen unter den Erwartungen. Dies wurde auf qualitativ unzureichende Säulenpackungen zurückgeführt. Denn einerseits zeigten aus den Säulenkörpern ausgedrückte Phasen im Allgemeinen eine schlechtere Qualität als die noch nicht funktionalisierten Polymere und andererseits wurde bezüglich der Staudrücke kein einheitlicher Trend beobachtet. Außerdem entstanden während der Vorbereitung zum Packen Agglomerate im Packslurry, die wahrscheinlich eine verminderte Packungsgüte hervorrufen. Deshalb wurden verschiedene Experimente bezüglich des Packprozesses durchgeführt. Unter anderem wurden die Packapparatur und der Packeluent variiert und der Einsatz einer oberflächenreaktiven Substanz getestet. Zeitgleich wurden von einigen Phasen Trennsäulen von *M. Mock* gepackt. Von ihr wurde eine geeignete Packprozedur entwickelt, die in leicht abgewandelter Form für die abschließend gepackten Trennsäulen dieser Arbeit übernommen wurde. Die parallelen Packversuche zeigten jedoch auch, dass es nicht möglich ist, von Chargen mit sehr schlechter Qualität gute Trennsäulen herzustellen.

Wie die weitere Entwicklung des Projektes gezeigt hat, hat das Erzeugen guter Packungsbetten einen enormen Einfluss auf die Trenneffizienz. Zukünftig muss somit in die Entwicklung geeigneter, individuell angepasster Packprozesse für verschiedenste Phasen noch viel Arbeit investiert werden, damit die optimale Trennleistung der hergestellten Polymerphasen erreicht werden kann.

Eine Untersuchung des apparativen Einflusses ergab, dass dieser besonders in einem System mit eingebauter Suppressorsäule auf früh eluierende Analyten sehr hoch ist. Daher wurden die abschließenden Untersuchungen an zwei verschiedenen Systemen durchgeführt. Auf dem System mit eingebautem Suppressor wurde nur Sulfat als spät eluierender Analyt betrachtet. Auf einem System mit UV-Detektor, auf dem der Einfluss an der Breite auf halber Peakhöhe etwas geringer war, wurde Iodat als UV-aktiver Analyt mit sehr guten Symmetriewerten untersucht.

In diesen beiden finalen Messreihen, sowie in allen anderen Messreihen, konnte bezüglich des Verhältnisses von Trennleistung und Partikeldurchmesser kein einheitliches Verhalten beobachtet werden. Erwartet wurde, dass effektive Bodenhöhe und Partikeldurchmesser sich

proportional zueinander verhalten würden. Dies ist jedoch nicht für alle untersuchten Trennsäulen der Fall, wie Abbildung 8-46 zeigt. Dort sind für Sulfat die niedrigsten effektiven Bodenhöhen, die bei allen Untersuchungen der jeweiligen PS/DVB-Charge auf dem System mit Suppressor erhalten wurden, in Abhängigkeit von den mittleren Partikeldurchmessern aufgetragen. Der Vergleich erfolgt für eine Flussrate von 0,5 ml/min, da bei dieser Flussrate alle im Verlauf dieser Arbeit gepackten Trennsäulen untersucht wurden. Somit sind sowohl alle aus einer PS/DVB-Charge hergestellten Trennsäulen erfasst als auch die Trennsäulen derjenigen Polymerphasen, mit denen keine weitergehenden Untersuchungen durchgeführt worden sind.

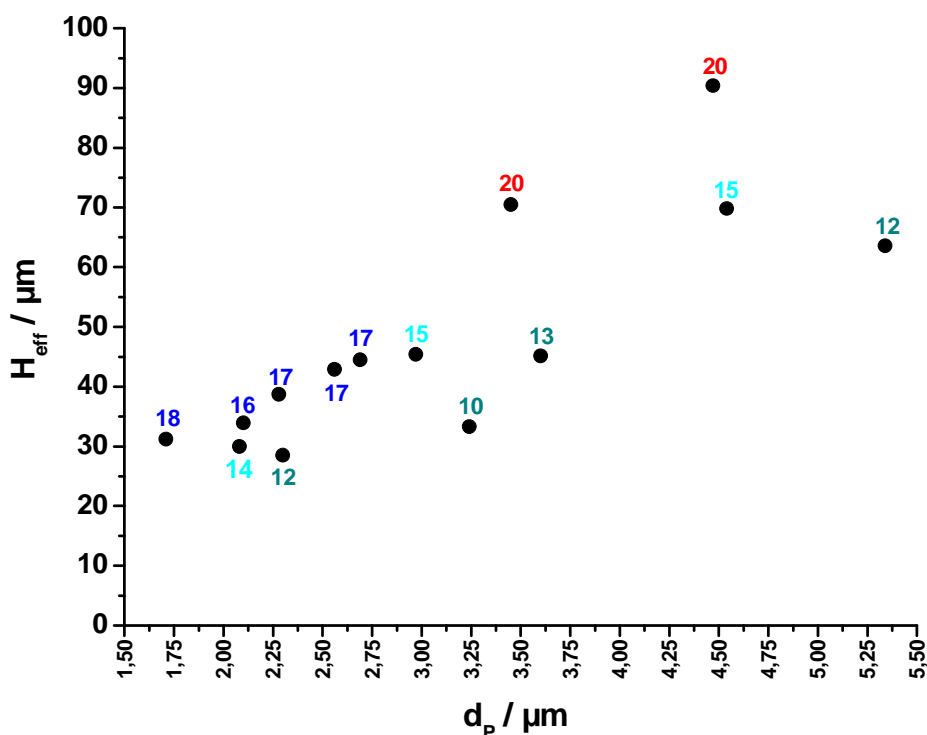


Abbildung 8-46: Vergleich der effektiven Bodenhöhen für Sulfat auf dem System mit Suppressor; angegeben wird der beste Wert, der auf der jeweils untersuchten Trennsäule bei einer Flussrate von 0,5 ml/min erhalten wurde; zusätzlich sind die reduzierten effektiven Bodenhöhen aufgeführt; Eluent: 3,5 mmol/l Na_2CO_3 ; Temperatur: 314 K.

Obwohl keine direkte Korrelation zwischen Partikeldurchmesser und effektiver Bodenhöhe besteht, zeigt der Vergleich dieser jeweils besten Ergebnisse von 14 unterschiedlichen stationären Phasen, dass klar ein Trend zu erkennen ist, wonach die Bodenhöhe mit Verringerung der Partikelgröße abnimmt.

Einzelne Trennsäulen zeigen Werte, die deutlich von denen der benachbarten Trennsäulen abweichen. Daher sind in der Abbildung zusätzlich die reduzierten effektiven Bodenhöhen angegeben. Es fällt einerseits auf, dass die Werte deutlich höher sind als der Idealwert 2, andererseits können anhand der Werte Gruppen gebildet werden. Diese sind farblich markiert. Beim Vergleich zeigt sich, dass innerhalb dieser Gruppen Partikelgröße und Bodenhöhe relativ einheitliche Verläufe zeigen.

Dass nicht für alle Trennsäulen, die mit der gleichen stationären Phase befüllt wurden, auch gleich gute Ergebnisse erhalten wurden, verdeutlicht, wie groß der Einfluss der Struktur des

Packungsbettes auf die erreichbare Effizienz ist. Während verschiedener Messungen wurde analog zu den Beobachtungen in Abschnitt 7 entdeckt, dass das Packbett unter hohem Druck oder durch Druckschwankungen verformbar ist. Teils reversibel, teils irreversibel, hat dies einen negativen Einfluss auf die Trennleistung und muss vermieden werden.

Ein direkter Einfluss der jeweiligen Porosität auf die beobachtete Trennleistung konnte nicht festgestellt werden. Das bedeutet, dass stationäre Phasen, die über die in Abschnitt 6 beschriebenen Wege hergestellt wurden, miteinander verglichen werden können, auch wenn kleinere Abweichungen der Porosität auftreten.

Trotzdem wäre es interessant, als weitere Versuchsreihe Polymere mit weniger porösen Oberflächen herzustellen. Denn erste Versuche von *J. Windhaus* zeigen, dass bei einer Belegung der verschieden großen Phasen mit Latexpartikeln noch bessere Trennleistungen erreicht werden können als durch eine direkte Funktionalisierung [143]. Auch wenn die Transportwege zwischen den einzelnen Partikeln durch eine Reduktion des Partikeldurchmessers geringer werden, bleiben die Wege in den Poren gleich. Und da dort Bewegung nicht konvektiv, sondern nur diffusiv stattfindet, haben sie einen großen Einfluss auf den Massentransport.

Weiterhin wären Untersuchungen von Trennsäulen mit kleineren Innendurchmesser und kürzeren Trennstreckenlängen interessant. Denn wie in Abschnitt 1 beschrieben wurde, liegt der Vorteil bei der Verwendung kleinerer Partikel nicht nur in einer möglichen Steigerung der Trenneffizienz, sondern auch darin, bei gleichbleibender Trenneffizienz Trennungen in kürzerer Zeit durchführen zu können. Dieser Aspekt wurde in der vorliegenden Arbeit noch nicht berücksichtigt.

9. Monolithische Phasen

In diesem Abschnitt werden die im Rahmen des Monolithenprojektes durchgeführten Experimente beschrieben. Zuerst erfolgt eine Beschreibung der Synthesen und der dabei variierten Parameter. Anschließend wird die optische und taktile Charakterisierung der hergestellten PS/DVB-Monolithen dargestellt. Außerdem werden die durchgeführten Experimente zur Wandanbindung erläutert.

9.1. Synthese von monolithischen Phasen auf Basis von PS/DVB

In Tabelle 9-1 ist die Zusammensetzung der in Abschnitt 4.3 erwähnte Standardsynthese von *M. Raskop* angegeben [6]. Sie wurde im Verlauf der vorliegenden Arbeit in verschiedener Weise modifiziert. Neben den eingesetzten Porogenen wurden die Verhältnisse der einzelnen Komponenten zueinander variiert, wobei besonders der Anteil an Quervernetzer von Interesse war. Die Mengen an Styrol und an Radikalstarter wurden nicht variiert. Die Reaktionsdauer von 20 Stunden und die Reaktionstemperatur von 333 K wurden ebenfalls bei allen Synthesen konstant gehalten.

Tabelle 9-1: Komponenten der Standardsynthese von PS/DVB-Monolithen nach *M. Raskop* [6].

Komponente	Substanz	Zugabe	Menge
Monomer M	Styrol	1250 µl	43,5 mmol
Quervernetzer Q	DVB (55%ig)	1250 µl	19,3 mmol
„Porogen a“ P _a	1-Decanol	3250 µl	68,2 mmol
„Porogen b“ P _b	THF	500 µl	24,7 mmol
Radikalstarter R	AIBN	0,0625 g	1,50 mmol
Verhältnis der molaren Anteile	M/Q		2,3/1
	M/P _b		1,8/1
	M/R		29/1
	P _a /P _b		2,8/1

Eine Übersicht der durchgeführten Ansätze wird in den Tabellen 9-2 bis 9-7 gezeigt, wobei neben der Zusammensetzung auch das aus den Einzelsvolumina der eingesetzten Komponenten berechnete Gesamtvolumen (V_{ges}) aufgeführt wird. Die Ansatzgröße wurde nach Bedarf angepasst. In der Regel wurden Monolithen mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Länge von 250 mm hergestellt. Teilweise wurden aber auch kleinere Monolithen der Dimensionen 2 mm x 100 mm und 4 mm x 100 mm oder solche im kapillaren Maßstab (0,1 mm x 150 mm und 0,7 mm x 150 mm) hergestellt. Die verwendeten Säulenkörper und Kapillaren waren aus Polyetheretherketon. Nur bei einigen Ansätzen wurden parallel Monolithen in Stahlkörpern der Dimension 4 mm x 250 mm hergestellt. In den folgenden Absätzen wird dies bei Bedarf aufgeführt.

Die prozentualen Angaben in den Tabellen beziehen sich auf die in Tabelle 9-1 angegebenen Volumina der Komponenten. „125% Porogen b“ meint somit, dass statt den in der Standard-

synthese angegebenen 500 µl nun 625 µl des Porogens verwendet wurden. Der molare Anteil, der sich beispielsweise beim Wechsel von THF nach Toluol ändert, wird dabei vernachlässigt. Die mit „CH_AN...“ bezeichneten Synthesen in Tabelle 9-2 bis 9-6 wurden im Rahmen seines Forschungspraktikums von *C. Hempel* durchgeführt. Es handelt sich meist um Wiederholansätze von Vorschriften, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelt wurden. Sie werden zum Vergleich herangezogen.

In Tabelle 9-7 werden noch einige weitere Synthesen von Monolithen, die aus dem Forschungspraktikum von *C. Hempel* stammen aufgeführt, weil mit ihnen Experimente durchgeführt wurden, die im Rahmen dieser Arbeit von Interesse waren. Zuletzt werden die Parameter einer Synthese von *C. Hempel* angegeben, bei der er nach einer Vorschrift von *J. Frechet* und *F. Svec* Benzylalkohol als Poren und Benzoylperoxid (BPO) als Radikalstarter verwendete [144].

Tabelle 9-2: Synthesen von PS/DVB-Monolithen mit 1-Decanol oder 1-Dodecanol als „Poren a“.

Bezeichnung	DVB (55%ig)	P _a	P _b	V _{ges} *
KSM20080602A	100%	1-Decanol 100%	THF 100%	12,5 ml 200%
CH_AN20080602A	100%	1-Decanol 100%	THF 100%	6,25 ml 100%
KSM20080602B	100%	1-Dodecanol 100%	THF 100%	12,5 ml 200%

*additiv aus den Volumina der Einzelkomponenten berechnet

Tabelle 9-3: Synthesen von PS/DVB-Monolithen mit variablem Quervernetzeranteil, gleichen Volumina an „Porogen b“ (molare Anteile variieren) und variablem Gesamtvolumen.

Bezeichnung	DVB	P _a	P _b	V _{ges} *
KSM20080723_1	125%	1-Decanol 100%	Toluol 100%	6,56 ml 105%
KSM20080723_3			THF 100%	
KSM20080723_4			<i>n</i> -Hexan 100%	
KSM20080722_1	100%	1-Decanol 100%	Toluol 100%	6,25 ml 100%
KSM20080602A			THF 100%	
CH_AN20080602A			THF 100%	
KSM20080722_3			<i>n</i> -Hexan 100%	
KSM20080724_1	75%	1-Decanol 100%	Toluol 100%	5,94 ml 95%
KSM20080724_3			THF 100%	5,94 ml 95%
KSM20080724_4			<i>n</i> -Hexan 100%	5,94 ml 95%
KSM20080728_1	50%	1-Decanol 100%	Toluol 100%	5,63 ml 90%
CH_AN20080728_1			Toluol 100%	
KSM20080728_3			THF 100%	
CH_AN20080728_3			THF 100%	
KSM20080728_4			<i>n</i> -Hexan 100%	

*additiv aus den Volumina der Einzelkomponenten berechnet

Tabelle 9-4: Synthesen von PS/DVB-Monolithen mit variablem Quervernetzeranteil, gleichen molaren Anteilen an „Porogen b“ (Volumina variieren) und variablem Gesamtvolumen.

Bezeichnung	DVB	P _a	P _b	V _{ges} *
KSM20080723_2	125%	1-Decanol 100%	Toluol 130%	6,71 ml 107%
KSM20080723_3			THF 100%	6,56 ml 105%
KSM20080723_5			<i>n</i> -Hexan 162%	6,87 ml 110%
KSM20080722_2	100%	1-Decanol 100%	Toluol 130%	6,40 ml 102%
KSM20080602A			THF 100%	12,5 ml 100%
CH_AN20080602A			THF 100%	6,25 ml 100%
KSM20080722_4			<i>n</i> -Hexan 162%	6,56 ml 105%
KSM20080724_2	75%	1-Decanol 100%	Toluol 130%	6,09 ml 97%
KSM20080724_3			THF 100%	5,94 ml 95%
KSM20080724_5			<i>n</i> -Hexan 162%	6,25 ml 100%
KSM20080728_2	50%	1-Decanol 100%	Toluol 130%	5,78 ml 92%
KSM20080728_3			THF 100%	5,63 ml 90%
CH_AN20080728_3			THF 100%	5,63 ml 90%
KSM20080728_5			<i>n</i> -Hexan 162%	5,94 ml 95%

*additiv aus den Volumina der Einzelkomponenten berechnet

Tabelle 9-5: Synthesen von PS/DVB-Monolithen mit variablem Quervernetzeranteil und konstantem Gesamtvolumen; Volumen von „Porogen a“ und „Porogen b“ jeweils angepasst, dabei gleiche Volumina an „Porogen b“ (molare Anteile variieren).

Bezeichnung	DVB	P _a	P _b	V _{ges} *
KSM20080902_1	125%	1-Decanol 92%	Toluol 92%	6,25 ml 100%
CH_AN20080902_1			Toluol 92%	
KSM20080902_3			THF 92%	
CH_AN20080902_3			THF 92%	
KSM20080902_4			<i>n</i> -Hexan 92%	
CH_AN20080902_4			<i>n</i> -Hexan 92%	
KSM20080722_1	100%	1-Decanol 100%	Toluol 100%	6,25 ml 100%
KSM20080602A			THF 100%	
CH_AN20080602A			THF 100%	
KSM20080722_3			<i>n</i> -Hexan 100%	
KSM20080724_5	75%	1-Decanol 100%	<i>n</i> -Hexan 162%	6,25 ml 100%
KSM20080903_1	75%	1-Decanol 108%	Toluol 108%	6,25 ml 100%
KSM20080903_3			THF 108%	
KSM20080903_4			<i>n</i> -Hexan 108%	
KSM20080904_1	50%	1-Decanol 117%	Toluol 117%	6,25 ml 100%
KSM20080904_3			THF 117%	
CH_AN20080904_3			THF 117%	
KSM20080904_4			<i>n</i> -Hexan 117%	

*additiv aus den Volumina der Einzelkomponenten berechnet

Tabelle 9-6: Synthesen von PS/DVB-Monolithen mit variablem Quervernetzeranteil und konstantem Gesamtvolumen; Volumen von „Porogen a“ und „Porogen b“ jeweils angepasst, dabei gleiche molare Anteile an „Porogen b“ (Volumina variieren); Volumina an „Porogen a“ ausgleichend variiert.

Bezeichnung	DVB	P _a	P _b	V _{ges} *
KSM20080902_2	125%	1-Decanol 88%	Toluol 115%	6,25 ml 100%
KSM20080902_3		1-Decanol 92%	THF 92%	
CH_AN20080902_3		1-Decanol 92%	THF 92%	
KSM20080902_5		1-Decanol 85%	n-Hexan 137%	
KSM20080903_2	75%	1-Decanol 104%	Toluol 135%	6,25 ml 100%
KSM20080903_3		1-Decanol 108%	THF 108%	
KSM20080903_5		1-Decanol 100%	n-Hexan 162%	
KSM20080904_2	50%	1-Decanol 112%	Toluol 146%	6,25 ml 100%
KSM20080904_3		1-Decanol 117%	THF 117%	
CH_AN20080904_3		1-Decanol 117%	THF 117%	
KSM20080904_5		1-Decanol 108%	n-Hexan 175%	

*additiv aus den Volumina der Einzelkomponenten berechnet

Tabelle 9-7: Weitere Synthesen von PS/DVB-Monolithen, die von C. Hempel durchgeführt wurden.

Bezeichnung	Styrol	DVB	P _b	P _b	Radikalstarter	V _{ges} *
CH_AN200109_3	1250 µl	937 µl 75%	1-Decanol 3525 µl 108%	THF 540 µl 108%	AIBN 0,0625 g	6,25 ml 100%
CH_AN200109_4	1250 µl	937 µl 75%	1-Decanol 3525 µl 108%	n-Hexan 540 µl 108%	AIBN 0,0625 g	6,25 ml 100%
CH_AN220109	3000 µl	2000 µl	1-Dodecanol 7500	-----	AIBN 0,0625 g	12,5 ml
CH_AN260109 nach [144]	3000 µl	1854 µl	Benzylalkohol 6000	-----	BPO 0,05 g	10,85 ml

*additiv aus den Volumina der Einzelkomponenten berechnet

9.1.1. Charakterisierung der Rohmaterialien

Die erste Charakterisierung erfolgte bei der Aufarbeitung im Anschluss an die Synthese. Nach dem Trocknen wurden die Monolithen dann einer sensorischen Prüfung unterzogen, um die Eigenschaften miteinander vergleichen zu können. Dabei wurde ersichtlich, ob die Materialien sich mechanisch gut bearbeiten lassen würden.

Außerdem wurden einige Proben unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht, um einerseits die Auswirkung der verschiedenen Porogene und Rezepturen zu betrachten und um andererseits Aussagen über die strukturelle Homogenität entlang der Längsachse machen zu können.

Dichtigkeit der hergestellten Phasen

Nach dem Beenden der Polymerisation wurden die Monolithen im Säulenkörper mit Tetrahydrofuran und anschließend mit Ethanol gespült, um die noch flüssigen Komponenten der Synthese zu entfernen. In den Tabellen 9-8 und 9-9 werden die beobachteten Staudrücke beim Spülen mit Ethanol in Abhängigkeit des Quervernetzeranteils und der eingesetzten Porogene aufgeführt.

Tabelle 9-8: Vergleich der Staudrücke beim Spülen mit Ethanol; Flussrate: 1 ml/min; 100 –125% DVB.

Anteil DVB Porene	Bezeichnung	Dimension	Staudruck
125% DVB 1-Decanol Toluol	KSM20080723_1	4x250 mm	3,3 MPa
	KSM20080723_2	4x250 mm	2,1 MPa
	KSM20080902_1	4x250 mm	3,1 MPa
	CH_AN20080902_1	4x250 mm 4x100 mm	3,5 MPa 12,2 MPa
	KSM20080902_2	4x250 mm	10,9 MPa
125% DVB 1-Decanol THF	KSM20080723_3	4x250 mm	13,9 MPa (0,8 ml/min)
	KSM20080902_3	4x250 mm	8,5 MPa
	CH_AN 20080902_3	4x250 mm	5 MPa
125% DVB 1-Decanol <i>n</i> -Hexan	KSM20080723_4	4x250 mm	0,5 MPa
	KSM20080723_5	4x250 mm	0,5 MPa
	KSM20080902_4	4x250 mm	2,2 MPa
	CH_AN20080902_4	4x250 mm	1,3 MPa
	KSM20080902_5	4x250 mm	3,3 MPa
100% DVB 1-Decanol Toluol	KSM20080722_1	4x250 mm	0,1 MPa
	KSM20080722_2	4x250 mm	0,5 MPa
100% DVB 1-Decanol THF	KSM20080602A	4x250 mm 4x100 mm	6,4 MPa (MeOH) 12,8 MPa
	CH_AN20080602A	4x250 mm	2,5 MPa
	KSM20080602B	4x250 mm	2,3 MPa (MeOH)
100% DVB 1-Decanol <i>n</i> -Hexan	KSM20080722_3	4x250 mm	0,4 MPa
	KSM20080722_4	4x250 mm	0,4 MPa

Tabelle 9-9: Vergleich der Staudrücke beim Spülen mit Ethanol; Flussrate: 1 ml/min; 50% – 75% DVB.

Anteil DVB Porogene	Bezeichnung	Dimension	Staudruck
75% DVB 1-Decanol Toluol	KSM20080724_1	4x250 mm	0,1 MPa
	KSM20080724_2	4x250 mm	0,3 MPa
	KSM20080903_1	4x250 mm	0,5 MPa
	KSM20080903_2	4x250 mm	0,5 MPa
75% DVB 1-Decanol THF	KSM20080724_3	4x250 mm	0,4 MPa
	KSM20080903_3	4x250 mm	0,5 MPa
	CH_AN200109_3_1	4x250 mm	0,6 MPa
75% DVB 1-Decanol <i>n</i> -Hexan	KSM20080724_4	4x250 mm	0,4 MPa
	KSM20080724_5	4x250 mm	0,3 MPa
	KSM20080903_4	4x250 mm	0,5 MPa
	KSM20080903_5	4x250 mm	0,4 MPa
50% DVB 1-Decanol Toluol	CH_AN200109_4_1	4x250 mm	0,5 MPa
	KSM20080728_1	4x250 mm	0,5 MPa
	CH_AN20080728_1	4x250 mm	0,4 MPa
	KSM20080728_2	4x250 mm	0,4 MPa
	KSM20080904_1	4x250 mm	0,4 MPa
50% DVB 1-Decanol THF	KSM20080904_2	4x250 mm	0,4 MPa
	KSM20080728_3	4x250 mm	0,5 MPa
	CH_AN20080728_3	4x250 mm	PEEK 0,4 MPa Stahl 0,6 MPa
	KSM20080904_3	4x250 mm	0,3 MPa
50% DVB 1-Decanol <i>n</i> -Hexan	CH_AN20080904_3	4x250 mm	0,4 MPa
	KSM20080728_4	4x250 mm	0,4 MPa
	KSM20080728_5	4x250 mm	0,5 MPa
	KSM20080904_4	4x250 mm	0,5 MPa
75% DVB 1-Decanol	KSM20080904_5	4x250 mm	0,3 MPa
	CH_AN200109_3	4x250 mm	0,4 MPa
75% DVB 1-Decanol	CH_AN200109_4	4x250 mm	0,3 MPa
67% DVB 1-Dodecanol	CH_AN_220109	4x250 mm	0,7 MPa
BPO Benzylalkohol	CH_AN260109	4x250 mm	Spülen nicht möglich

Dabei zeigte sich, dass die meisten Monolithen bei einer Flussrate von 1 ml/min nur geringe Staudrücke von weniger als 5 MPa aufwiesen. Bei Quervernetzeranteilen von maximal 75% überstieg keiner der beobachteten Staudrücke 1 MPa.

Vor allem, wenn THF als Poren verwendet wurde, konnten bei Quervernetzeranteilen von 100% und 125% höhere Staudrücke von teilweise mehr als 10 MPa beobachtet werden. Auffällig war jedoch, dass sich kein einheitlicher Trend ergab. Daher sind zusätzlich die Staudrücke einiger kürzerer Monolithen aufgeführt. Während beispielsweise der Monolith

„CH_AN20080902_1“ mit einer Länge von 250 mm beim Spülen nur einen Staudruck von 3,5 MPa zeigte, wurde bei dem aus dem gleichen Synthesegemisch hergestellten 100 mm langen Stück ein Staudruck von über 12 MPa beobachtet. Ähnliches ergab sich beispielsweise für die unterschiedlich langen Proben der Synthese „KSM20080602A“. Offenbar hängt der Staudruck neben der Dichtigkeit der Polymerphase an sich vor allem davon ab, ob der Monolith eng am Säulenkörper anliegt oder ob Lücken zur Wandung auftreten, wodurch der Staudruck sich stark verringert. So kommt es auch, dass beide Monolithen des Ansatzes „CH_AN20080728_3“ einen relativ geringen Staudruck zeigten, obwohl sie sich später nicht aus den Säulenkörpern entfernen ließen.

Der nach einer anderen Syntheserezeptur hergestellte Monolith „CH_AN260109“ wies schon bei Flussraten von 0,1 ml/min einen so hohen Staudruck auf, dass er nicht gespült werden konnte.

Sensorische Charakterisierung

Nachdem die Proben im Säulenkörper bei 333 K getrocknet worden waren, wurden sie, soweit dies möglich war, aus den Säulenkörpern entfernt und untersucht. Dabei ging es einerseits um die Konsistenz und die Stabilität der entstandenen Monolithen, andererseits um die Oberflächenbeschaffenheit und die innere Struktur.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 9-10 zusammengefasst. Im linken Teil von Tabelle 9-10 sind die Zusammensetzung sowie die Dimension des jeweiligen Monolithen aufgeführt. Außerdem wird angegeben, aus welchem Material die verwendeten Säulenkörper bestanden. Im rechten Teil stehen die untersuchten Eigenschaften, die im Anschluss an die Tabelle unter „taktile Untersuchung“ anhand von Bildern erläutert werden. Dabei wurde eine Beurteilung nach folgenden Kriterien vorgenommen:

- **„steckt im Säulenkörper fest“**

Hier wird beschrieben, ob der Monolith aus dem Säulenkörper gelöst werden konnte, oder nicht. „ja“ bedeutet, dass der Monolith noch im Säulenkörper feststeckt (siehe Abb. 9-14). „nein“ bedeutet, dass der Monolith sich problemlos herauslösen ließ. Einige Monolithen ließen sich anfangs nicht aus dem Gehäuse herauslösen, jedoch konnten sie zu einem späteren Zeitpunkt entnommen werden.

- **„Flexibilität“**

Mit „flexibel“ werden Monolithen bezeichnet, die eine gewisse Biegsamkeit aufwiesen, während „unflexibel“ starre Monolithen beschreibt. Für Monolithen, die sich nicht aus dem Gehäuse lösen ließen und für solche, die direkt in mehrere Teile zerbrachen, konnte keine entsprechende Bestimmung der Flexibilität vorgenommen werden.

- **„Kreiden“**

Mit dem Begriff „Kreiden“ wird beschrieben, dass nach dem Berühren der Monolithenoberfläche kleine Krümel, ähnlich wie Kreidestaub, an den Fingern haften blieben. Mit „wenig“, „mittel“ und „stark“ wird die Ausprägung dieses Phänomens

angegeben. „nein“ bedeutet, dass auch nach leichtem Reiben kein Staub an den Fingern verblieb.

- **„Stabilität“**

In dieser Spalte wird angegeben, ob der untersuchte Monolith mechanisch stabil war oder schon bei leichtem Druck in mehrere Teile zerbrach („bricht leicht“).

- **„Bruchkante“**

Wenn Bruchstücke auftraten, wurde beurteilt, ob die Bruchkante glatt oder uneben („ausgefranst“) war. Beispiele hierzu werden in Abbildung 9-1 gezeigt.

- **„Oberfläche“**

Die Oberfläche der Monolithen war entweder glatt oder rau. Dabei gab es verschiedene Ausprägungen, wie Abbildung 9-2 zeigt.

- **„rindenartig“**

Neben der grundsätzlichen Oberflächenbeschaffenheit trat oft noch eine Strukturierung auf. Am häufigsten wurde eine rindenartige Struktur wie bei den Beispielen in Abbildung 9-3 beobachtet. Diese kam in verschiedenen Formen vor, wobei das Auftreten an sich in Tabelle 9-10 mit „ja“ angegeben wird. Die Tiefe der Furchen wird mit „stark“ oder „schwach“ bezeichnet, die Häufigkeit der Furchen mit „viel“, oder „wenig“.

- **„Schadstellen“**

Zusätzlich zu den rindenartigen Furchen traten verschiedene Beschädigungsformen der Oberfläche auf. Als „Abriss“ werden großflächige Schadstellen wie in Abbildung 9-8 bezeichnet. „Querrisse“ sind in Abbildung 9-7 gezeigt, „Querstreifen“ im unteren Teil von Abbildung 9-5. Daneben traten auch Dellen (Abb. 9-9) und Löcher (Abb. 9-10) sowie eine Vielzahl kleiner Schadstellen (Abb. 9-13) auf.

- **„Sonstiges“**

Bei einigen Monolithen wurden ausgeprägte Längsrillen, wie sie in Abbildung 9-6 zu sehen sind, beobachtet. Andere wiesen auf der Oberfläche besonders viele, größere Krümel (Abb. 9-11) oder folienartige Streifen („Glanz“; Abb. 9-12) auf.

Monolithische Phasen

Tabelle 9-10: Eigenschaften der monolithischen Phasen (sensorische Charakterisierung).

Bezeichnung	Dimension / mm Säulenkörper	Anteil DVB	P _a Anteil P _a	P _b Anteil P _b	V _{ges}	steckt im Säulenkörper fest	Flexibilität Kreiden	Stabilität Bruchkante	Oberfläche	rindenartig Auftreten, Ausprägung	Schadstellen	Sonstiges
KSM20080723_1	4x250 PEEK	125%	1-Decanol 100%	Toluol 100%	105%	anfangs festgesteckt, später gelöst	unflexibel wenig	stabil glatt	leicht rau	ja stark		Krümel
KSM20080723_3	4x250 PEEK	125%	1-Decanol 100%	THF 100%	105%	nein	unflexibel wenig	stabil	glatt	ja wenig		wenige Krümel
KSM20080723_4	4x250 PEEK	125%	1-Decanol 100%	<i>n</i> -Hexan 100%	105%	nein	unflexibel wenig		rau	ja wenig	Abriss	
KSM20080723_2	4x250 PEEK	125%	1-Decanol 100%	Toluol 130%	107%	anfangs festgesteckt, später gelöst	wenig	stabil	glatt	ja stark		
KSM20080723_5	4x250 PEEK	125%	1-Decanol 100%	<i>n</i> -Hexan 162%	110%	nein	flexibel mittel	stabil	rau	ja wenig		
KSM20080902_1	4x250 PEEK	125%	1-Decanol 92%	Toluol 92%	100%	anfangs festgesteckt, später gelöst	unflexibel nein	stabil	glatt	ja viel		Krümel Glanz
CH_AN20080902_1	4x250 PEEK	125%	1-Decanol 92%	Toluol 92%	100%	ja				nein		
KSM20080902_3	4x250 PEEK	125%	1-Decanol 92%	THF 92%	100%	ein Teil verbleibt im Säulenkörper	unflexibel wenig	stabil glatt	glatt	ja		
CH_AN20080902_3	4x250 PEEK	125%	1-Decanol 92%	THF 92%	100%	ja						
	4x100 PEEK	125%	1-Decanol 92%	THF 92%	100%	nein		glatt	glatt	nein		
KSM20080902_4	4x250 PEEK	125%	1-Decanol 92%	<i>n</i> -Hexan 92%	100%	nein	stark	stabil	leicht rau	ja		viele Krümel Glanz
CH_AN20080902_4	4x250 PEEK	125%	1-Decanol 92%	<i>n</i> -Hexan 92%	100%	ein Teil verbleibt im Säulenkörper		stabil glatt	leicht rau	ja		viele Krümel
KSM20080902_2	4x250 PEEK	125%	1-Decanol 88%	Toluol 115%	100%	ein Teil verbleibt im Säulenkörper	unflexibel mittel	stabil glatt	glatt	ja		Krümel

Monolithische Phasen

Tabelle 9-10 (Fortsetzung): Eigenschaften der monolithischen Phasen (sensorische Charakterisierung).

Bezeichnung	Dimension / mm Säulenkörper	Anteil DVB	P _a Anteil P _a	P _b Anteil P _b	V _{ges}	steckt im Säulenkörper fest	Flexibilität Kreiden	Stabilität Bruchkante	Oberfläche	rindenartig Auftreten, Ausprägung	Schadstellen	Sonstiges
KSM20080902_5	4x250 PEEK	125%	1-Decanol 85%	n-Hexan 137%	100%	mit einem Stab herausgedrückt	wenig flexibel wenig	stabil glatt	glatt	ja stark		Krümel Glanz
KSM20080602A	4x250 PEEK	100%	1-Decanol 100%	THF 100%	200%	ein Teil verbleibt im Säulenkörper	unflexibel wenig	bricht leicht glatt	glatt	ja stark		wenige Krümel
CHAN20080602A	4x250 PEEK	100%	1-Decanol 100%	THF 100%	100%	ja			glatt	ja		
KSM20080602B	4x250 PEEK	100%	1-Dodecanol 100%	THF 100%	200%	ein Teil verbleibt im Säulenkörper	unflexibel mittel	stabil	teils glatt teils rau	ja		wenige Krümel
KSM20080722_1	4x250 PEEK	100%	1-Decanol 100%	Toluol 100%	100%	nein	wenig flexibel stark	stabil	rau	ja	Querstreifen	
KSM20080722_3	4x250 PEEK	100%	1-Decanol 100%	n-Hexan 100%	100%	nein	wenig flexibel stark	bricht leicht ausgefranst	rau	ja wenig	Querrisse Abriss	
KSM20080722_2	4x250 PEEK	100%	1-Decanol 100%	Toluol 130%	102%	nein	wenig flexibel mittel	stabil	rau	ja	Querstreifen	Längsstreifen, scharfes Loch
KSM20080722_4	4x250 PEEK	100%	1-Decanol 100%	n-Hexan 162%	105%	nein	flexibel stark	bricht leicht ausgefranst	rau		Querrisse Abriss	
KSM20080724_1	4x250 PEEK	75%	1-Decanol 100%	Toluol 100%	95%	nein	flexibel stark	stabil ausgefranst	sehr rau	ja	Querrisse	Glanz
KSM20080724_3	4x250 PEEK	75%	1-Decanol 100%	THF 100%	95%	nein		stabil	sehr rau	ja		
KSM20080724_4	4x250 PEEK	75%	1-Decanol 100%	n-Hexan 100%	95%	nein	flexibel mittel	bricht leicht ausgefranst	rau	ja ganz wenig	Querrisse Abriss	
KSM20080724_2	4x250 PEEK	75%	1-Decanol 100%	Toluol 130%	97%	nein	flexibel wenig	stabil	rau	ja	Dellen	
KSM20080724_5	4x250 PEEK	75%	1-Decanol 100%	n-Hexan 162%	100%	nein	flexibel wenig	bricht leicht ausgefranst	sehr rau	ja viel	Querrisse	

Tabelle 9-10 (Fortsetzung): Eigenschaften der monolithischen Phasen (sensorische Charakterisierung).

Bezeichnung	Dimension / mm Säulenkörper	Anteil DVB	P _a Anteil P _a	P _b Anteil P _b	V _{ges}	steckt im Säulenkörper fest	Flexibilität Kreiden	Stabilität Bruchkante	Oberfläche	rindenartig Auftreten, Ausprägung	Schadstellen	Sonstiges
KSM20080903_1	4x250 PEEK	75%	1-Decanol 108%	Toluol 108%	100%	mit einem Stab herausgedrückt	flexibel mittel	stabil	sehr rau	ja	Abriss	Krümeln
KSM20080903_3	4x250 PEEK	75%	1-Decanol 108%	THF 108%	100%	nein	wenig	bricht leicht ausgefranst	sehr rau	ja schwach	Querrisse	
KSM20080903_4	4x250 PEEK	75%	1-Decanol 108%	n-Hexan 108%	100%	nein	wenig	bricht leicht ausgefranst	rau	ja	leichte Querrisse Dellen Abriss	
KSM20080903_2	4x250 PEEK	75%	1-Decanol 104%	Toluol 135%	100%	mit einem Stab herausgedrückt	flexibel wenig	bricht leicht ausgefranst	sehr rau	ja schwach	Querrisse	
KSM20080903_5	4x250 PEEK	75%	1-Decanol 100%	n-Hexan 162%	100%	mit einem Stab herausgedrückt	sehr flexibel wenig	bricht leicht ausgefranst	sehr rau	ja wenig	Querrisse	Glanz
CH_AN200109_3_1	4x250 Stahl	75%	1-Decanol 108%	THF 108%	100%	ja						
CH_AN200109_4_1	4x250 Stahl 4x250 PEEK	75%	1-Decanol 108%	n-Hexan 108%	100%	ja nein		bricht leicht	rau	ja schwach		
KSM20080728_1	4x250 PEEK	50%	1-Decanol 100%	Toluol 100%	90%	ein Teil verbleibt im Säulenkörper	sehr flexibel wenig	bricht leicht ausgefranst	sehr rau	ja		Glanz
CH_AN20080728_1	4x250 PEEK	50%	1-Decanol 100%	Toluol 100%	90%	nein		stabil	rau	ja schwach		
KSM20080728_3	4x250 PEEK	50%	1-Decanol 100%	THF 100%	90%	nein	wenig flexibel	bricht leicht ausgefranst	rau	ja schwach	Querrisse Abriss	
CH_AN20080728_3	4x250 PEEK, Stahl	50%	1-Decanol 100%	THF 100%	90%	ja, beide						

Tabelle 9-10 (Fortsetzung): Eigenschaften der monolithischen Phasen (sensorische Charakterisierung).

Bezeichnung	Dimension / mm Säulenkörper	Anteil DVB	P _a Anteil P _a	P _b Anteil P _b	V _{ges}	steckt im Säulenkörper fest	Flexibilität Kreiden	Stabilität Bruchkante	Oberfläche	rindenartig Aufreten, Ausprägung	Schadstellen	Sonstiges
KSM20080728_4	4x250 PEEK	50%	1-Decanol 100%	<i>n</i> -Hexan 100%	90%	nein	sehr flexibel	bricht leicht ausgefranst	rau	ja	Krater (viel große)	
KSM20080728_2	4x250 PEEK	50%	1-Decanol 100%	Toluol 130%	92%	nein	flexibel mittel	bricht leicht ausgefranst	rau	ja	Krater	
KSM20080728_5	4x250 PEEK	50%	1-Decanol 100%	<i>n</i> -Hexan 162%	95%	nein	flexibel	bricht leicht ausgefranst	sehr rau	ja viel	Querrisse Abriss	
KSM20080904_1	4x250 PEEK	50%	1-Decanol 117%	Toluol 117%	100%	nein	wenig	bricht leicht ausgefranst	rau	ja schwach	Querrisse Krater	Glanz
KSM20080904_3	4x250 PEEK	50%	1-Decanol 117%	THF 117%	100%	anfangs festgesteckt, später gelöst	sehr flexibel mittel	bricht leicht ausgefranst	rau	ja schwach	Delle Abriss	
CH_AN20080904_3	4x250 PEEK	50%	1-Decanol 117%	THF 117%	100%	anfangs festgesteckt, später gelöst						
	4x100 PEEK	50%	1-Decanol 117%	THF 117%	100%	nein		bricht leicht ausgefranst	rau	nein	Delle (wenige)	
KSM20080904_4	4x250 PEEK	50%	1-Decanol 117%	<i>n</i> -Hexan 117%	100%	nein	sehr flexibel mittel	stabil	leicht rau	ja wenig schwach	Krater (viele)	
KSM20080904_2	4x250 PEEK	50%	1-Decanol 112%	Toluol 146%	100%	nein	sehr flexibel wenig	bricht leicht ausgefranst	sehr rau	ja schwach	Querrisse Krater (wenige)	
KSM20080904_5	4x250 PEEK	50%	1-Decanol 108%	<i>n</i> -Hexan 175%	100%	nein	mittel	bricht leicht ausgefranst	sehr rau	ja	Querrisse Abriss	krümelt /weich
CH_AN220109	4x250 PEEK		1-Dodecanol					ausgefranst	rau	nein	Querriss Schadstellen	Glanz

Taktile Untersuchung

Als erstes Kriterium wurde beurteilt, ob der Monolith sich aus dem Säulenkörper entfernen ließ und wie stabil er war. In Abbildung 9-1 sind zum Vergleich zwei sehr instabile Monolithen („KSM20080904_5“ und „KSM20080724_1“) mit geringem Anteil an Quervernetzer gegenüber einem sehr harten („KSM20080902_5“) mit hohem DVB-Anteil dargestellt. Anhand der Bruchkanten war erkennbar, dass der Monolith mit 125% Quervernetzeranteil hart und spröde ist, während die anderen Proben sich leicht zu Krümeln zerdrücken ließen und keine gerade Bruchkante ausbildeten.

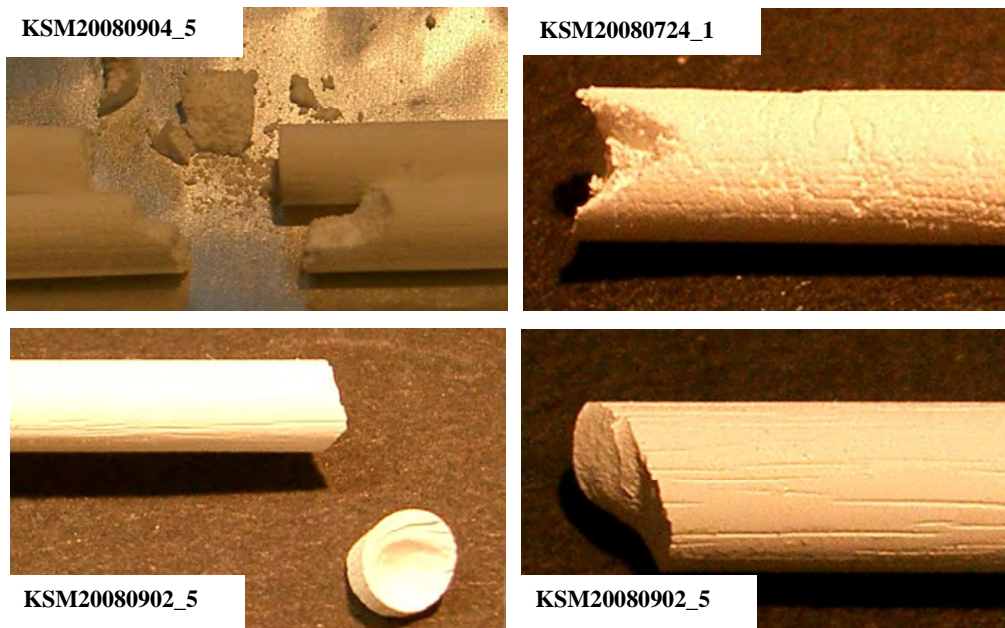


Abbildung 9-1: Vergleich von wenig stabilen Monolithen (oben) und einer harten, stabilen Probe (unten).

Da alle Abbildungen mit einer Digitalkamera aufgenommen wurden, sind sie nicht von einheitlicher Skalierung. Soweit nicht anders angegeben, betrug der Durchmesser der gezeigten Monolithen vor dem Trocknen 4 Millimeter.

Beschaffenheit der Oberfläche

Ein zweites Kriterium war, wie die Oberfläche der aus dem Gehäuse entfernten, getrockneten Monolithen erschien. Sie war nie komplett glatt, sondern verschieden strukturiert und teilweise beschädigt, wie es in den Abbildungen 9-2 bis 9-15 an einigen Beispielen dargestellt wird. Um die Monolithen als stationäre Phase verwenden zu können, müsste die Oberfläche mechanisch geglättet werden. Aufgrund der Sprödhheit und Instabilität wäre dies bei den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Monolithen jedoch kaum möglich.

- **Rauheit der Oberfläche**

In Abbildung 9-2 sind einige Beispiele für Proben mit verschiedenen rauen Oberflächen dargestellt. Während „KSM20080723_3“ (oben) von den tiefen Einkerbungen abgesehen sehr glatt wirkte, zeigten die anderen Monolithen eine eher raue Oberflächenstruktur.

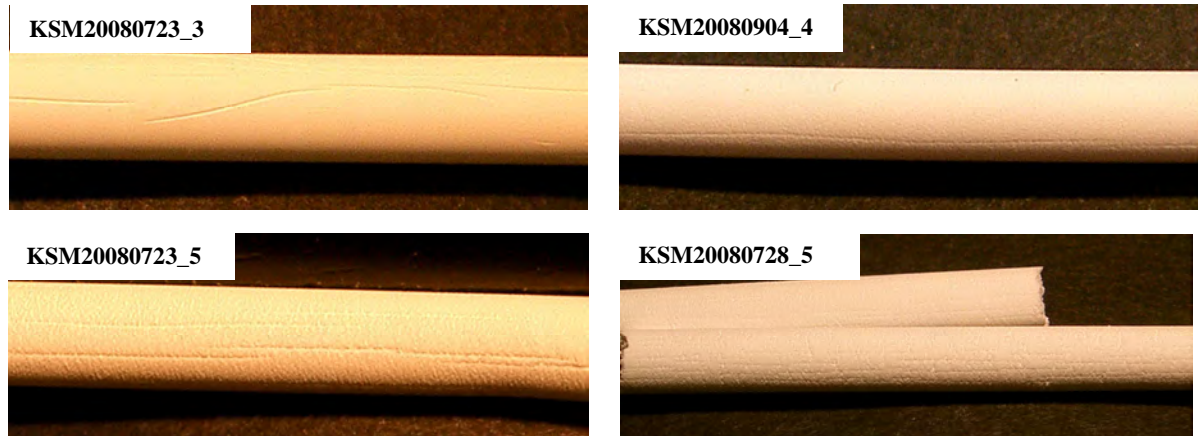


Abbildung 9-2: Zunehmende Rauheit der Oberfläche von links oben nach rechts unten.

- **Baumrindenartig strukturierte Oberfläche**

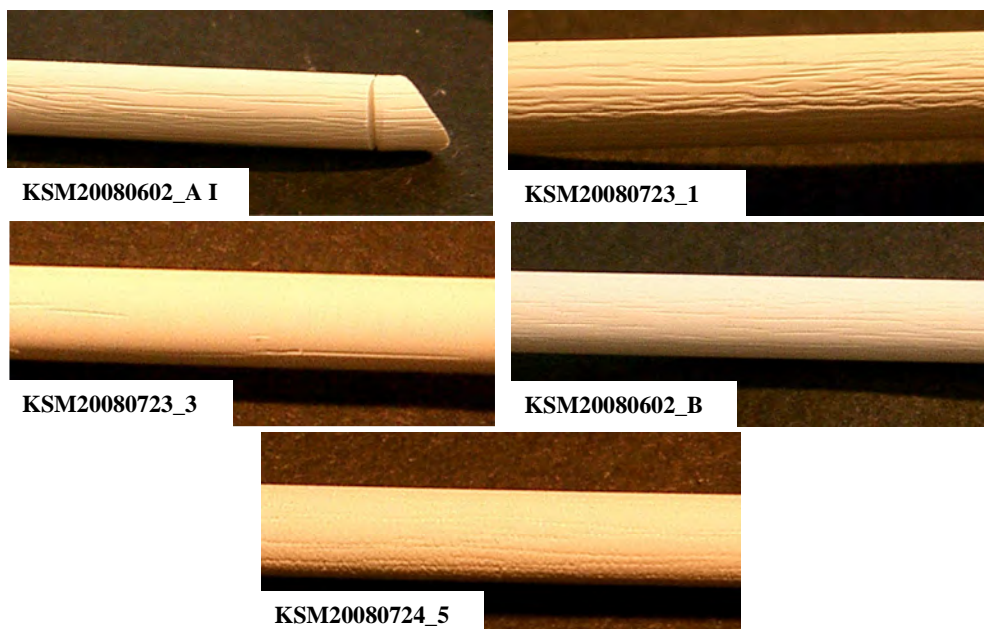


Abbildung 9-3: Monolithen mit rindenartiger Oberflächenstruktur in verschiedener Ausprägung.

Einige Monolithen wiesen eine Oberflächenstruktur auf, die an Baumrinde erinnert. Die Ausprägung fiel verschieden stark aus, wie Abbildung 9-3 es verdeutlicht. Während bei „KSM20080723_1“ viele, tiefe Rillen beobachtet wurden, waren es bei „KSM20080723_3“ nur sehr wenige. Bei der Probe „KSM20080602_B“ waren die Rillen deutlich schwächer ausgeprägt und bei „KSM20080724_5“ kam außerdem eine eher raue Oberfläche hinzu. Ob die beobachtbaren Rillen erst beim Spülen der Monolithen nach der Synthese entstanden sind, und es sich somit um Flusskanäle handelt, oder ob sie synthese- beziehungsweise trocknungsbedingt entstanden, lässt sich nicht mehr feststellen.

- **Wirbel**

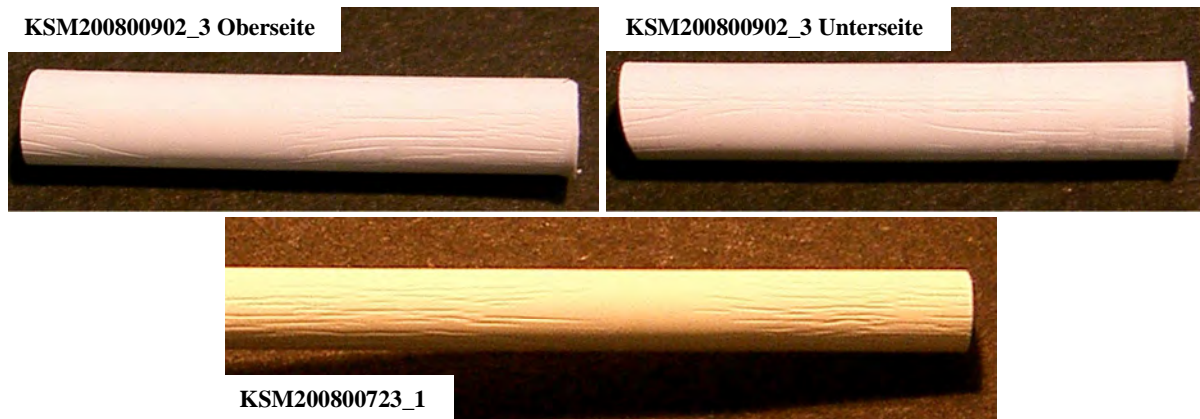


Abbildung 9-4: Wirbelartige Strukturen auf der Monolithenoberfläche.

Bei einigen Monolithen, welche die rindenartige Oberflächenstruktur aufwiesen, traten Wirbel wie sie in Abbildung 9-4 zu sehen sind auf.

- **Unebene Oberfläche**

Neben dem rindenartigen Muster traten auch gänzlich andere Strukturen auf, wie die folgende Abbildung zeigt.

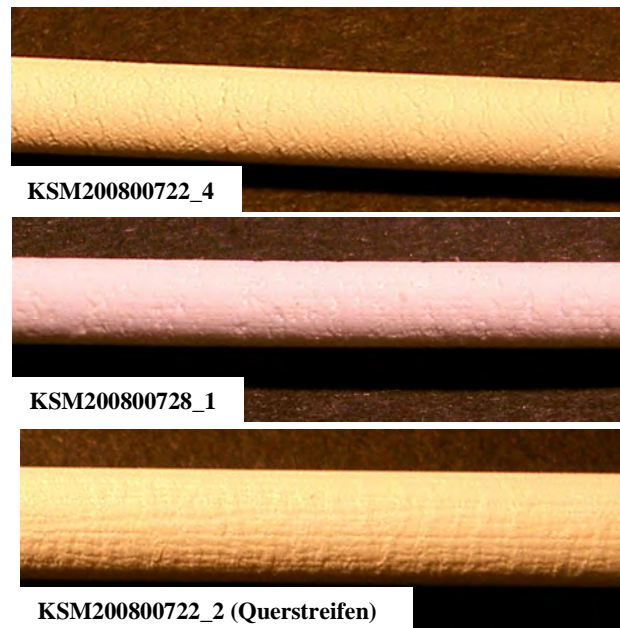


Abbildung 9-5: Unebene Oberflächenstruktur.

„KSM20080722_4“ zeigte eine an Schuppen erinnernde Oberflächenstruktur, während der mittig abgebildete Monolith „KSM20080728_1“ eine sehr raue Oberfläche mit kleinen Löchern besaß. Der Monolith „KSM20080722_2“ zeigte hingegen viele an Querstreifen erinnernde Wülste, nachdem er aus dem Säulenkörper entfernt worden war.

- **Längsrillen**

Bei einigen Proben traten große Längsrillen auf, die sich in ihrer Form und Dimension von den ansonsten beobachteten kurzen Furchen bei den baumrindenartigen Strukturen unterschieden. Im oberen Teil von Abbildung 9-6 ist der Monolith des Ansatzes „KSM20080602_B“ mit einem Durchmesser von circa 2 Millimetern dargestellt. Bei „KSM20080722_2“ wurde eine ähnliche Längsrille beobachtet.

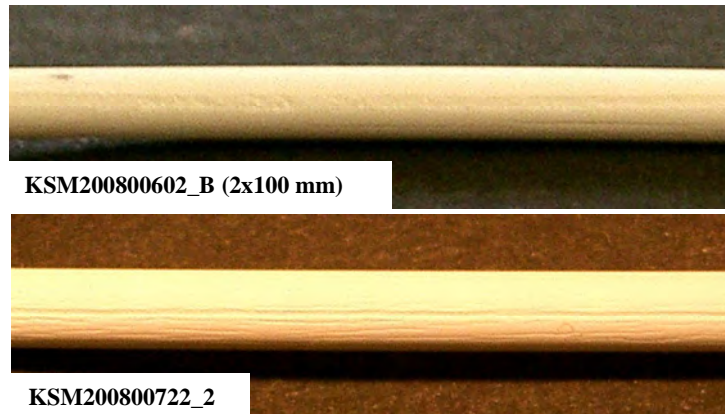


Abbildung 9-6: Längsrillen an den Proben „KSM20080602_B“ (2x100 mm) und „KSM20090722_2“.

Im Folgenden werden noch einige Besonderheiten aufgeführt. Dabei handelt es sich teilweise um verschiedene Formen der Beschädigung der Oberfläche.

- **Risse**

Einige Proben zeigten Querrisse, die vermutlich entstanden sind, als das Polymer sich beim Trocknen zusammenzog.

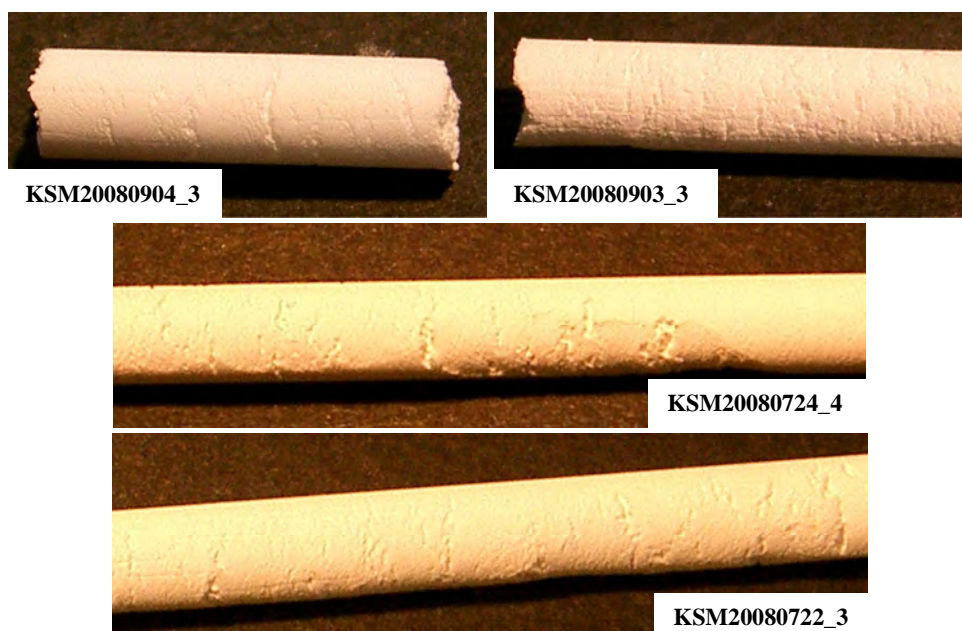


Abbildung 9-7: Risse, die vermutlich beim Trocknen des Polymers entstehen.

- **Abriss-Stellen**

Neben einzelnen Rissen traten auch flächige Beschädigungen der Oberfläche auf. Es wird vermutet, dass Teile des Monolithen beim Entfernen aus dem Säulenkörper haften blieben und vom Hauptkörper abgerissen sind, wodurch die in Abbildung 9-8 gezeigten Stellen entstanden.



Abbildung 9-8: Flächige Defekte an der Monolithenoberfläche.

- **Dellen und Krater**

Bei Proben mit geringem Quervernetzeranteil kam es zur Ausbildung von Dellen auf der Oberfläche. Auch hier kann nicht gesagt werden, ob dies schon bei der Synthese oder erst durch den Trockenprozess geschieht. In Abbildung 9-9 sind einige Beispiele gezeigt.

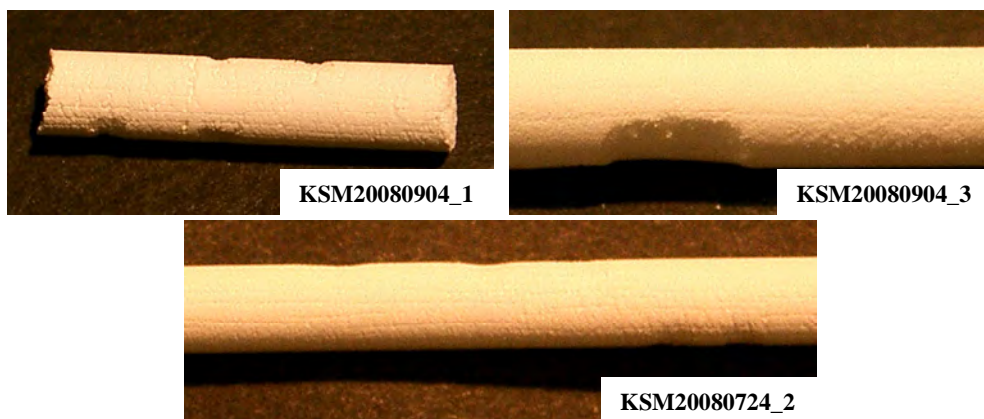


Abbildung 9-9: Dellen in der Oberfläche von verschiedenen Monolithen.

Bei anderen Proben mit wenig enthaltenem Quervernetzer entstanden hingegen lochförmige Vertiefungen, wie Abbildung 9-10 zeigt. Die Größe der Krater war verschieden. Die Ränder waren nicht glatt, was vermutlich an der Struktur des Polymers und nicht an Beschädigungen liegt.



Abbildung 9-10: Krater in der Oberfläche von verschiedenen Monolithen.

- **Sonstiges**

Bei fast allen Monolithen blieb beim Berühren ein feiner Staub an den Fingern hängen, wie es beispielsweise auch bei Kreide der Fall ist. Einige Proben wiesen auch größere Krümel auf der Oberfläche auf. Die Stärke dieses in Abbildung 9-11 gezeigten Phänomens wird in Tabelle 9-10 ebenfalls angegeben.

KSM20080902_4



Abbildung 9-11: Krümel an der Monolithenoberfläche.

Bei einigen Proben wurden auch Fetzen einer durchsichtigen, folienartigen Substanz beobachtet, bei der es sich vermutlich um reines Polystyrol handelt. In Abbildung 9-12 sind die glänzenden Rückstände zu sehen.

KSM20080902_2



KSM20080724_1

KSM20080904_1



Abbildung 9-12: Glänzende, folienartige Substanz auf der Monolithenoberfläche.

Die Probe in Abbildung 9-13 zeigte im unteren Bereich eine besonders stark geschädigte Struktur.

CH_AN220109_2



Abbildung 9-13: Monolith mit besonders stark beschädigter Oberfläche.

Einige der Monolithen ließen sich nicht oder nur teilweise aus den Säulenkörpern entfernen. Abbildung 9-14 zeigt zwei entsprechende Beispiele. Bei beiden Chargen handelte es sich um solche mit 125%igem Quervernetzeranteil.

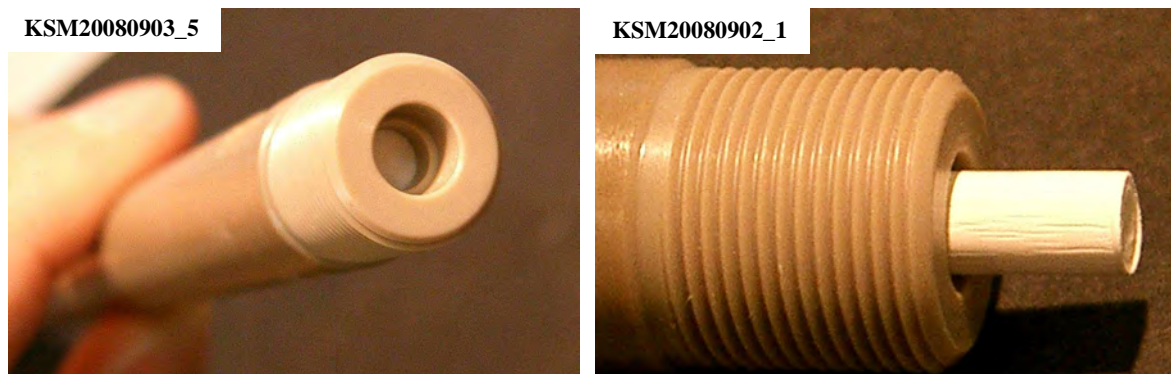


Abbildung 9-14: Monolithen, die sich nach dem Trocknen nicht aus ihrem Gehäuse entfernen ließen.

Es war erkennbar, dass „KSM20080903_5“ beim Trocknen an Länge verloren hat. Dass sich die Monolithen trotz des Schrumpfens nicht aus den Gehäusen entfernen ließen, lag vermutlich daran, dass sie sich verkeilt hatten. Abbildung 9-15 zeigt, dass sich die circa 250 mm langen Polymerkörper durch das Trocknen biegen können. In einem Fall wurde beobachtet, dass ein solcher Monolith sich sehr fest im Säulenkörper verkeilt hatte. Obwohl es möglich war, am Monolithen vorbei das andere Ende des Gehäuses zu sehen, löste er sich erst bei Anwendung eines hohen mechanischen Druckes heraus.

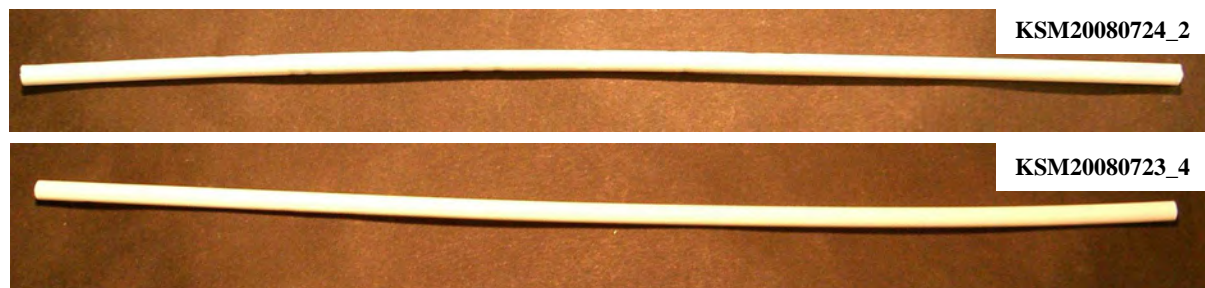


Abbildung 9-15: Durch das Trocknen verformte Monolithen.

Zusammenfassend lassen sich hinsichtlich des Einflusses der Synthesekomponenten folgende Aussagen treffen:

- Das Feststecken in den Säulenkörpern wurde bei allen Quervernetzeranteilen beobachtet. Besonders häufig trat es jedoch bei Gehalten von 100% und 125% sowie bei der Verwendung von Säulenkörpern aus Stahl auf. Monolithen, die mit *n*-Hexan als „Porogen b“ hergestellt wurden, neigten dabei weniger dazu, sich nicht oder nur teilweise aus dem Gehäuse zu lösen.
Bei den Proben, die sich anfangs nicht lösten, aber später aus dem Gehäuse entfernt werden konnten und bei den Proben, bei denen Teilstücke im Gehäuse verblieben, handelte es sich eher um stabile als um brüchige Proben. Außerdem gehörten alle Monolithen mit glatter Oberfläche zu dieser Gruppe.

- Hinsichtlich der beobachteten Flexibilität lässt sich sagen, dass es sich bei den sehr biegsamen Proben vor allem um solche mit 50% DVB-Anteil handelte, während die unflexiblen oder wenig flexiblen Proben vor allem solche mit hohem Quervernetzeranteil und Toluol oder THF als „Porogen b“ waren.
- Das als „Kreiden“ bezeichnete Phänomen wurde bei fast allen Proben beobachtet. Ein Trend war hier nicht erkennbar.
- Die Stabilität wurde, entsprechend den Erwartungen, vor allem durch den DVB-Anteil beeinflusst. Proben mit hohem Anteil waren eher stabil und zeigten glatte, spröde Bruchkanten, wenn sie zerbrochen wurden. Auch die Verwendung von Toluol und THF als Porogene wirkte sich eher positiv auf die Stabilität aus. Monolithen, die mit geringerem Quervernetzeranteil hergestellt wurden, neigten zur Instabilität, so dass sie sehr leicht zerbrachen. Die dabei entstandenen Bruchkanten waren uneben und krümelig.
- Die Mehrheit der untersuchten Proben wies eine raue Oberfläche auf. Dabei zeigten Monolithen mit einem Quervernetzeranteil von 100% oder 125% eher eine geringe bis mittelstarke Ausprägung, während die Rauheit bei geringeren Anteilen an DVB zunahm. Ein Einfluss von „Porogen b“ ließ sich hierbei nicht erkennen. Als „Porogen a“ wurde nur 1-Decanol verwendet, so dass keine Aussage über den Einfluss getroffen werden kann.
Eine glatte Oberfläche wurde ausschließlich bei Proben mit mindestens 100% Quervernetzeranteil beobachtet, wobei weder „Porogen a“ noch „Porogen b“ einen Einfluss zu haben schienen.
- Die rindenartige Struktur trat bei fast allen Proben auf. Bei geringem Quervernetzeranteil schien die Furchentiefe weniger ausgeprägt zu sein als bei hohen Anteilen. Bezüglich der Menge an auftretenden Furchen ließ sich kein klarer Trend erkennen.
- Die großen Abriss-Stellen traten vor allem bei den brüchigen Proben auf und gingen mit einer rauen Oberfläche und häufig auch mit Querrissen einher. Die entsprechenden Materialien schienen eher weich zu sein. Das Auftreten dieser Schadstellen wurde oft bei Proben, die *n*-Hexan als Porogen enthielten, beobachtet. Dabei hatte der Quervernetzeranteil keinen Einfluss, während Monolithen, bei deren Herstellung THF oder Toluol verwendet wurden, nur dann Abrisse aufwiesen, wenn der DVB-Anteil 75% nicht überstieg.
- Dellen und Krater traten generell nur bei Synthesen mit geringen Quervernetzeranteilen auf. „Porogen b“ hatte keinen Einfluss. Es handelte sich bei den untersuchten Proben eher um solche, die leicht zerbrachen und eine raue Oberfläche besaßen.
- Die glänzenden Streifen wurden nicht bei Proben, die mit THF als Porogen hergestellt wurden, beobachtet. Ansonsten ließ sich weder bezüglich des Quervernetzeranteiles noch der Stabilität ein klarer Trend feststellen
- Das Auftreten großer Krümel wurde bei Proben mit hohem Quervernetzeranteil beobachtet, die sich nur schwer aus dem Säulenkörper lösen ließen.

Die Monolithen der Synthesevorschrift „CH_AN260109“ mit Benzoylperoxid und Benzylalkohol von C. Hempel zeigten ein völlig anderes Erscheinungsbild als alle anderen hergestellten Proben. In Abbildung 9-16 ist ersichtlich, dass die Proben völlig glatt waren. Durch das Trocknen verringerten sich die Länge und der Durchmesser stark. Während alle anderen Monolithen in ihrem Aussehen und ihrer Konsistenz an Kreide erinnern, sahen die beiden unten gezeigten Proben aus wie Plexiglas. Die Monolithen waren sehr hart und stabil und völlig unflexibel.

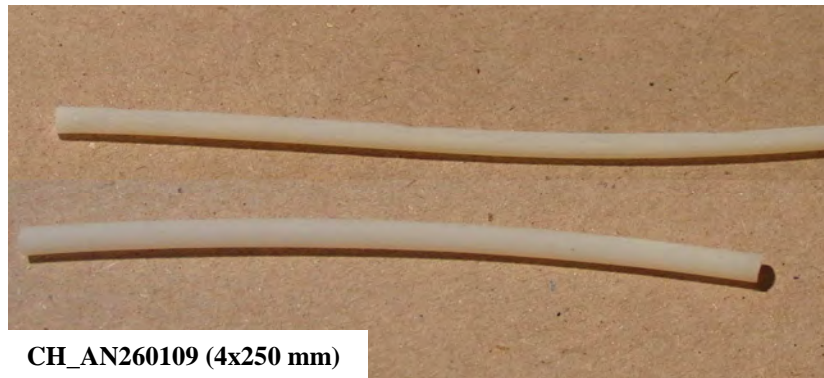


Abbildung 9-16: CH_AN260109 nach dem Trocknen; Porogen: Benzylalkohol; Radikalstarter: BPO.

Rasterelektronenmikroskop

Die Entwicklung einer geeigneten Methode zur Untersuchung der hergestellten Monolithen unter dem Rasterelektronenmikroskop wird ausführlich in Abschnitt 11.5.3 erläutert. Da die Messungen und die Vorbereitung sehr zeitaufwändig waren, wurden nicht von allen Proben Aufnahmen gemacht.

Die Aufnahmen zeigen, dass die Monolithen aus sphärischen Basiseinheiten aufgebaut waren. Diese entstanden bei der Phasenseparation, die während des Polymerisationsschrittes der Synthese auftritt. Die Partikel sanken ab und ballten sich teilweise zu größeren Einheiten zusammen, so dass eine korallenartige Struktur entstand. Bei der Betrachtung unter dem Rasterelektronenmikroskop wurde vor allem verglichen, wie diese Basiseinheiten, die die Gesamtstruktur bilden, beschaffen waren. Neben dem äußeren Erscheinungsbild, für das in Abbildung 9-17 Beispiele dargestellt sind, war auch die Größe der Basiseinheiten von Interesse.

Außerdem wurden die strukturelle Homogenität über die Gesamtlänge, die Auswirkung der gewählten Gehäusegröße während der Synthese sowie der Einfluss der Rezeptur betrachtet. Die Ergebnisse der Untersuchung werden im Folgenden dargestellt.

Beschaffenheit der Basiseinheit

Die beiden Kriterien zur Beschreibung der Beschaffenheit der beobachteten strukturbildenden Basiseinheiten waren einerseits die in Abbildung 9-17 dargestellte äußere Erscheinungsform und andererseits die Größe.

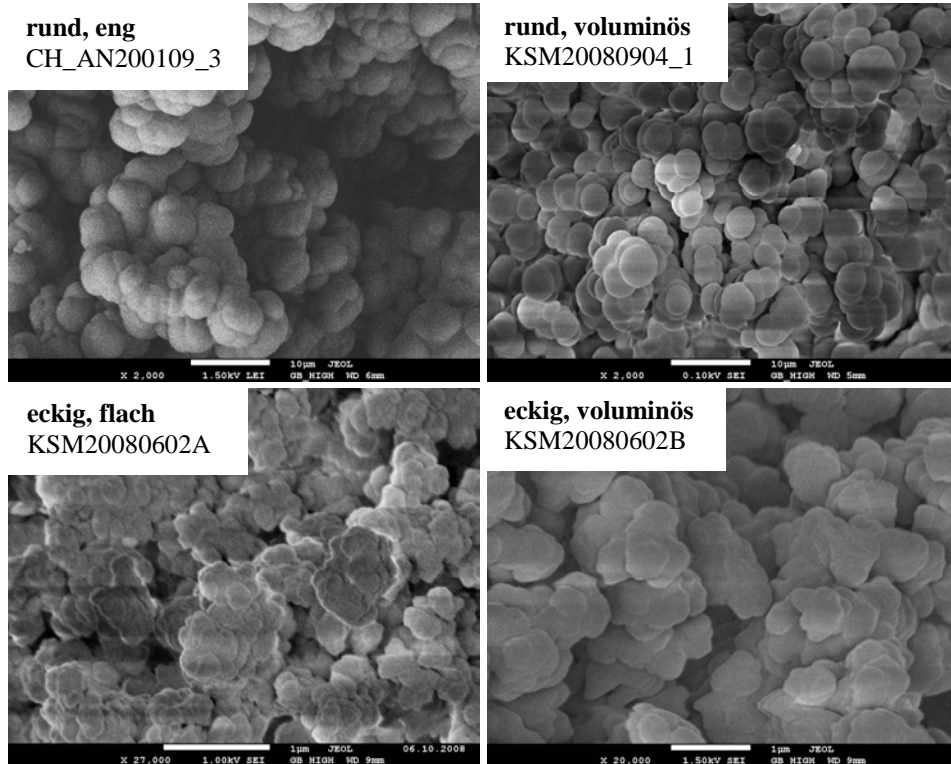


Abbildung 9-17: Verschiedene Erscheinungsformen der Basiseinheiten;
links oben: runde Grundkörper, die eng zusammengepresst sind;
rechts oben: runde Grundkörper, die locker aufeinander sitzen;
links unten: nicht runde Grundkörper, die flach zusammengepresst sind;
rechts unten: nicht runde Grundkörper, die locker aufeinander sitzen.

Zunächst werden die Bilder derjenigen Monolithen, bei deren Synthese 1-Decanol und Toluol als Porogene verwendet wurden, gezeigt. Es folgen diejenigen mit THF und 1-Decanol sowie die mit *n*-Hexan und 1-Decanol. Zuletzt wird ein Monolith, bei dessen Synthese 1-Dodecanol und THF als Porogene eingesetzt wurden, abgebildet.

- **1-Decanol und Toluol**

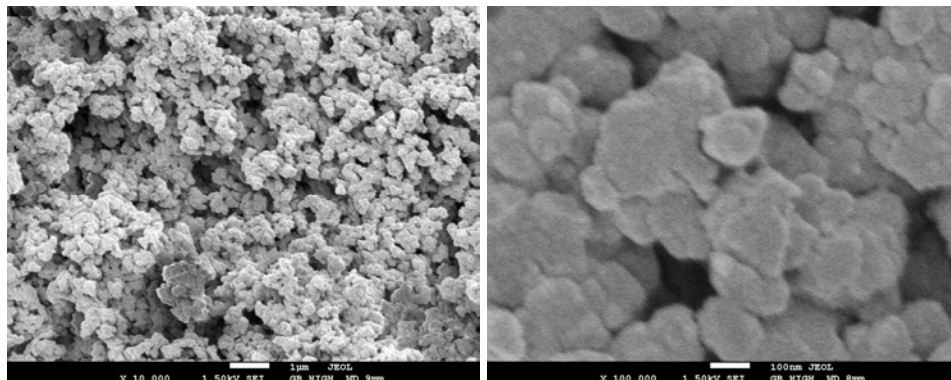


Abbildung 9-18: Mittig entnommenes Stück von „KSM20080902_1“ (4x250 mm) in 10.000facher, und 100.000facher Vergrößerung.

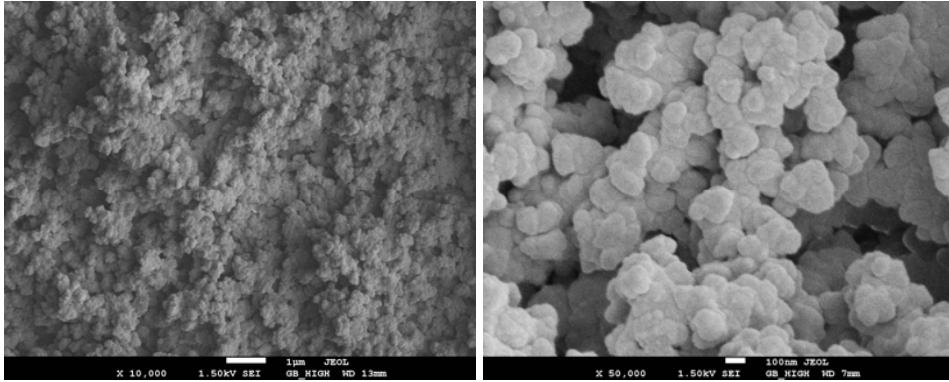


Abbildung 9-19: Mittig entnommenes Stück von „CH_AN20080902_1“ (4x100 mm) nach dem Tempern in 10.000facher und 50.000facher Vergrößerung.

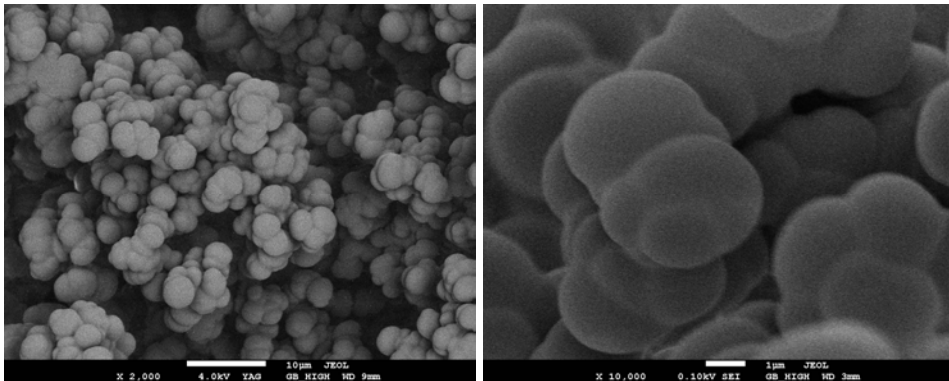


Abbildung 9-20: Mittig entnommenes Stück von „KSM20080904_1“ (4x250 mm) in 2.000facher und 10.000facher Vergrößerung.

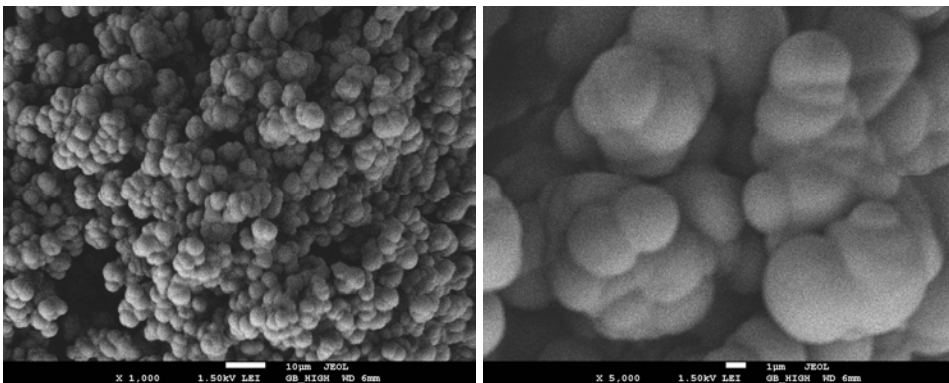


Abbildung 9-21: Mittig entnommenes Stück von „CH_AN20080728_1“ (4x250 mm) in 1.000facher und 5.000facher Vergrößerung.

- *1-Decanol und THF*

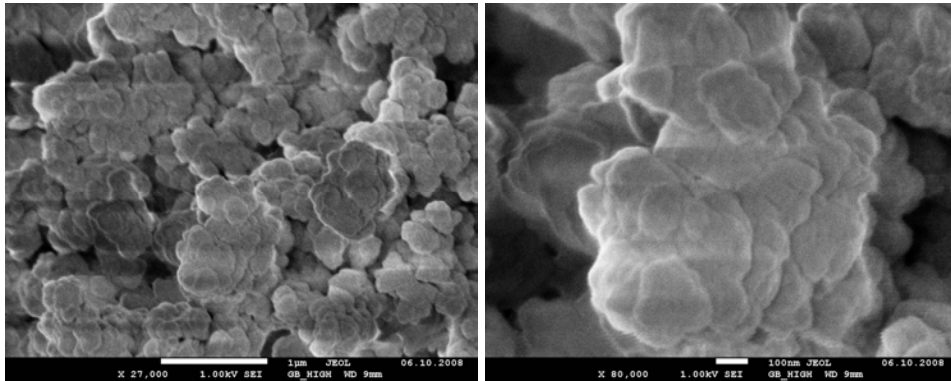


Abbildung 9-22: Mittig entnommenes Stück von „KSM20080602A“ (4x250 mm) in 27.000facher und 80.000facher Vergrößerung.

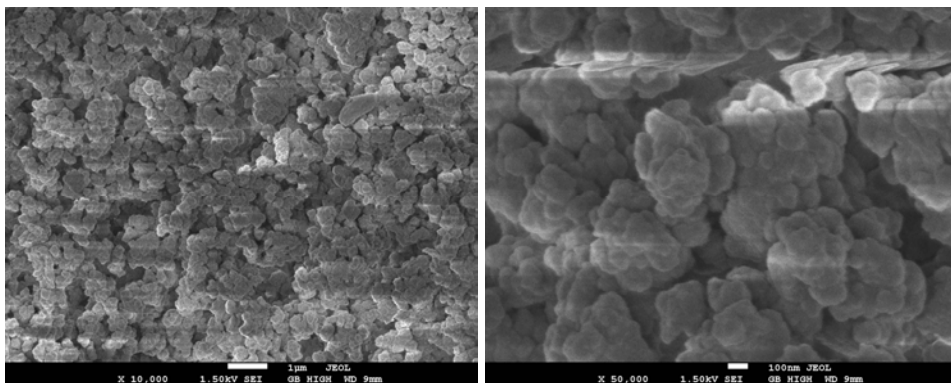


Abbildung 9-23: Mittig entnommenes Stück von „KSM20080723_3“ (4x250 mm) in 10.000facher und 50.000facher Vergrößerung.

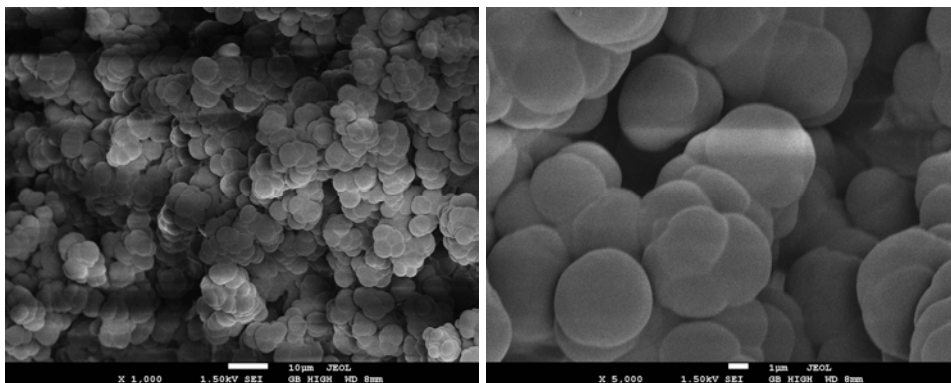


Abbildung 9-24: Mittig entnommenes Stück von „KSM20080903_3“ (4x250 mm) in 1.000facher und 5.000facher Vergrößerung.

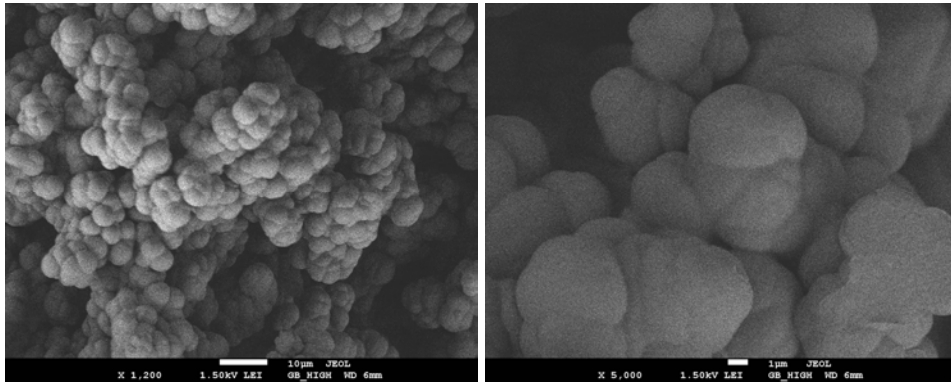


Abbildung 9-25: Mittig entnommenes Stück von „CH_AN200109_3“ (4x250 mm) in 1.200facher und 5.000facher Vergrößerung.

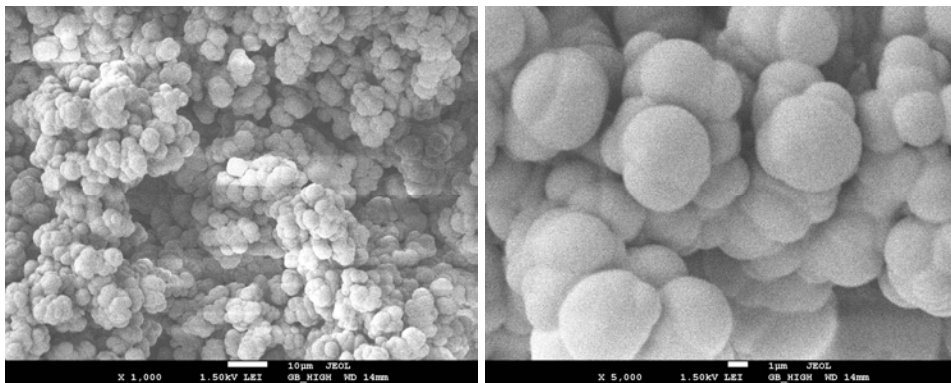


Abbildung 9-26: Mittig entnommenes Stück von „CH_AN20080904_3“ (4x250 mm) in 1.000facher und 5.000facher Vergrößerung.

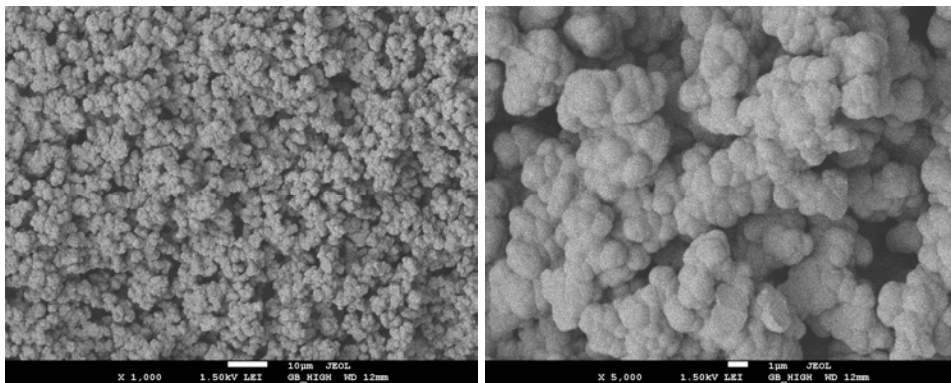


Abbildung 9-27: Mittig entnommenes Stück von „CH_AN20080902_3“ (0,7x150 mm) in 1.000facher und 5.000facher Vergrößerung.

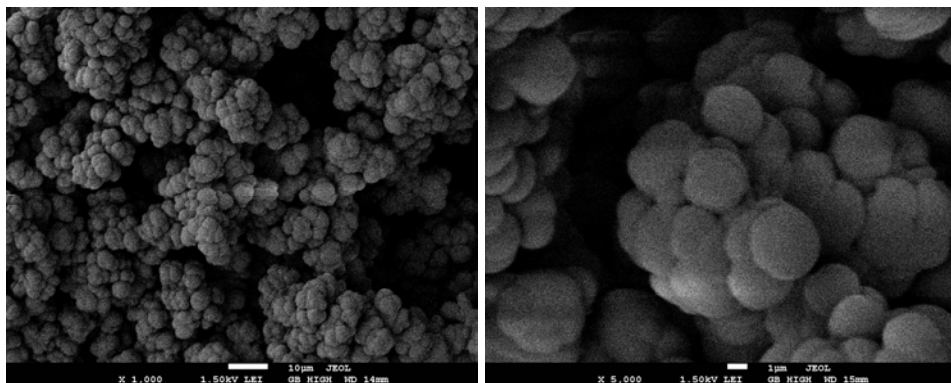


Abbildung 9-28: Mittig entnommenes Stück von „CH_AN20080728_3“ (4x100 mm) in 1.000facher und 5.000facher Vergrößerung.

- *1-Decanol und n-Hexan*

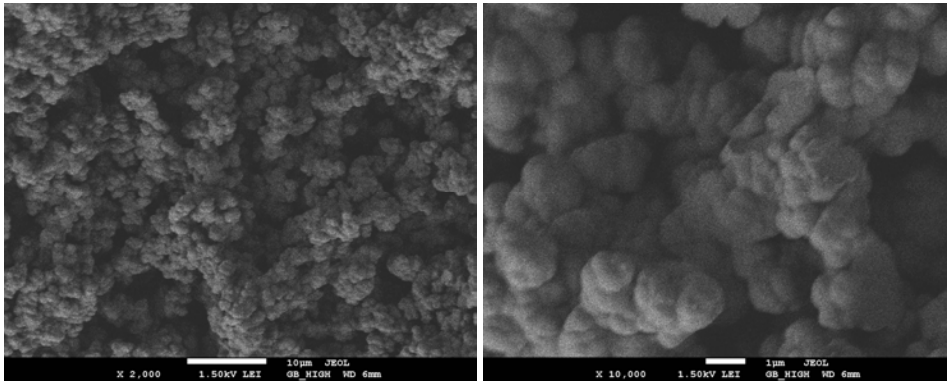


Abbildung 9-29: Mittig entnommenes Stück von „CH_AN20080902_4“ (4x250 mm) in 2.000facher und 10.000facher Vergrößerung.

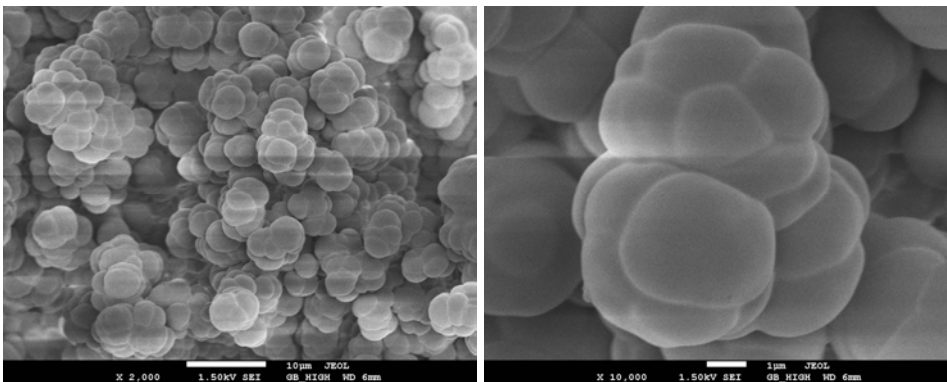


Abbildung 9-30: Mittig entnommenes Stück von „KSM20080904_5“ (4x250 mm) in 2.000facher und 10.000facher Vergrößerung.

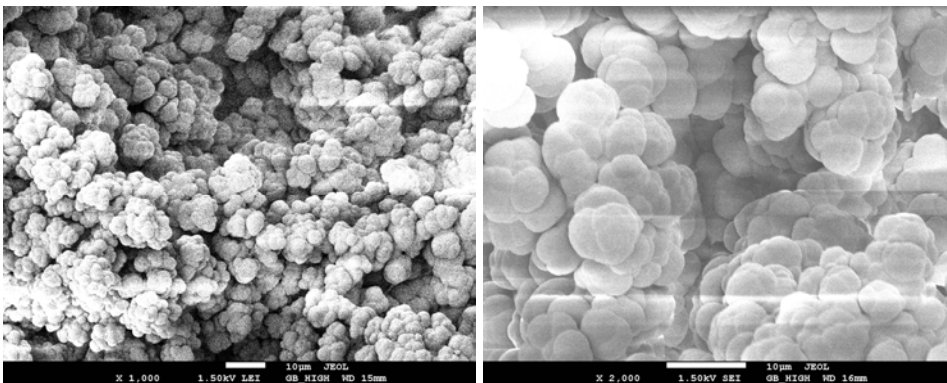


Abbildung 9-31: Mittig entnommenes Stück von „KSM20080722_4“ (4x250 mm) in 1.000facher und 2.000facher Vergrößerung.

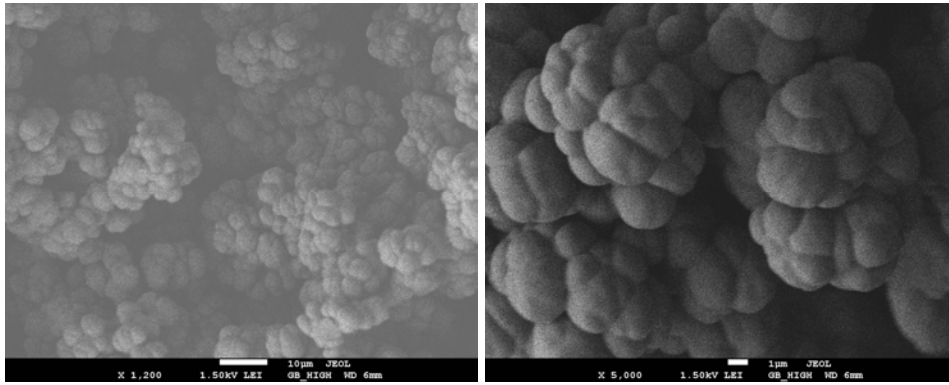


Abbildung 9-32: Mittig entnommenes Stück von „CH_AN200109_4“ (4x250 mm) in 1.200facher und 5.000facher Vergrößerung.

- *1-Dodecanol und THF*

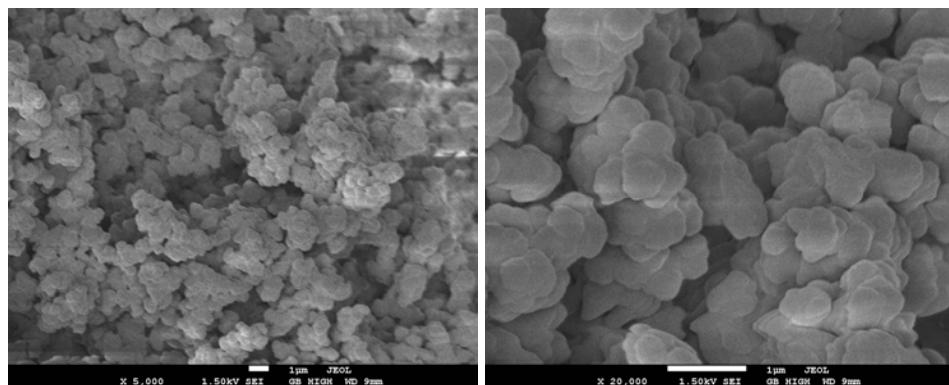


Abbildung 9-33: Aus dem oberen Teil entnommenes Stück von „KSM20080602B“ (4x250 mm) in 5.000facher und 20.000facher Vergrößerung.

Beim Betrachten der Abbildungen 9-18 bis 9-33 im Hinblick auf die verwendeten Porogene lässt sich weder bezüglich der Form noch bezüglich der Größe der Basiseinheiten ein einheitlicher Trend erkennen. Bei der Verwendung von Toluol und THF traten jeweils runde und nicht runde Basiseinheiten auf. Bei den mit *n*-Hexan hergestellten Proben wurden zwar nur runde Basiseinheiten beobachtet, dies kann jedoch ein Zufall sein, da nur vier Proben untersucht wurden. In Abbildung 9-29 (CH_AN20080902_4) fällt zudem die Zuordnung, ob es sich noch um runde oder schon um nicht mehr runde Strukturen handelt, schwer. Die Größe der beobachteten Basiseinheiten schwankte insgesamt in einem Bereich von ca. 10 nm (KSM20080902_1) bis ca. 6 µm (beispielsweise KSM20080904_1). Zumeist lagen dabei in einer Probe verschieden große Einheiten vor, die sich um bis zu eine Größenordnung unterscheiden konnten.

Wird anstelle der verwendeten Porogene der eingesetzte Quervernetzeranteil betrachtet, werden Zusammenhänge ersichtlich:

Die nicht runden Strukturen traten ausschließlich bei Proben auf, bei deren Synthese höchstens 75% Divinylbenzol eingesetzt wurden. Bei Anteilen von 100% und 125% DVB wurden dagegen nur runde Strukturen beobachtet. Auch die Größe der Basiseinheiten wird vom Quervernetzeranteil beeinflusst. So wurden bei Anteilen von 100% und 125% nur Durchmesser von mindestens 1 µm beobachtet, wobei häufiger Durchmesser im Bereich von 3 µm bis 5 µm vorlagen. Bei geringeren Quervernetzeranteilen hingegen traten vermehrt Basiseinheiten mit Durchmessern deutlich unter 1 µm auf.

Dies lässt darauf schließen, dass es nach der Phasenseparation zu einem verstärkten Zusammenwachsen von mehreren kleinen Basiseinheiten zu einer größeren kommt, wenn sich viel Quervernetzer im System befindet.

Strukturelle Homogenität entlang der Längsachse

Bei allen Synthesen wurden auch Monolithen einer Länge von 250 mm hergestellt. Da die Gehäuse, in denen die Monolithen erzeugt wurden, während der Polymerisation senkrecht gelagert wurden und das Reaktionsgemisch währenddessen nicht gerührt wurde, wurde vermutet, dass sich entlang der Längsachse eine inhomogene Struktur ausbilden würde. Um dies zu untersuchen, wurden von einigen Monolithen nicht nur Teilstücke aus der Mitte, sondern auch aus dem oberen und dem unteren Ende entnommen und unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Aufnahmen werden in den Abbildungen 9-34 bis 9-39 gezeigt.

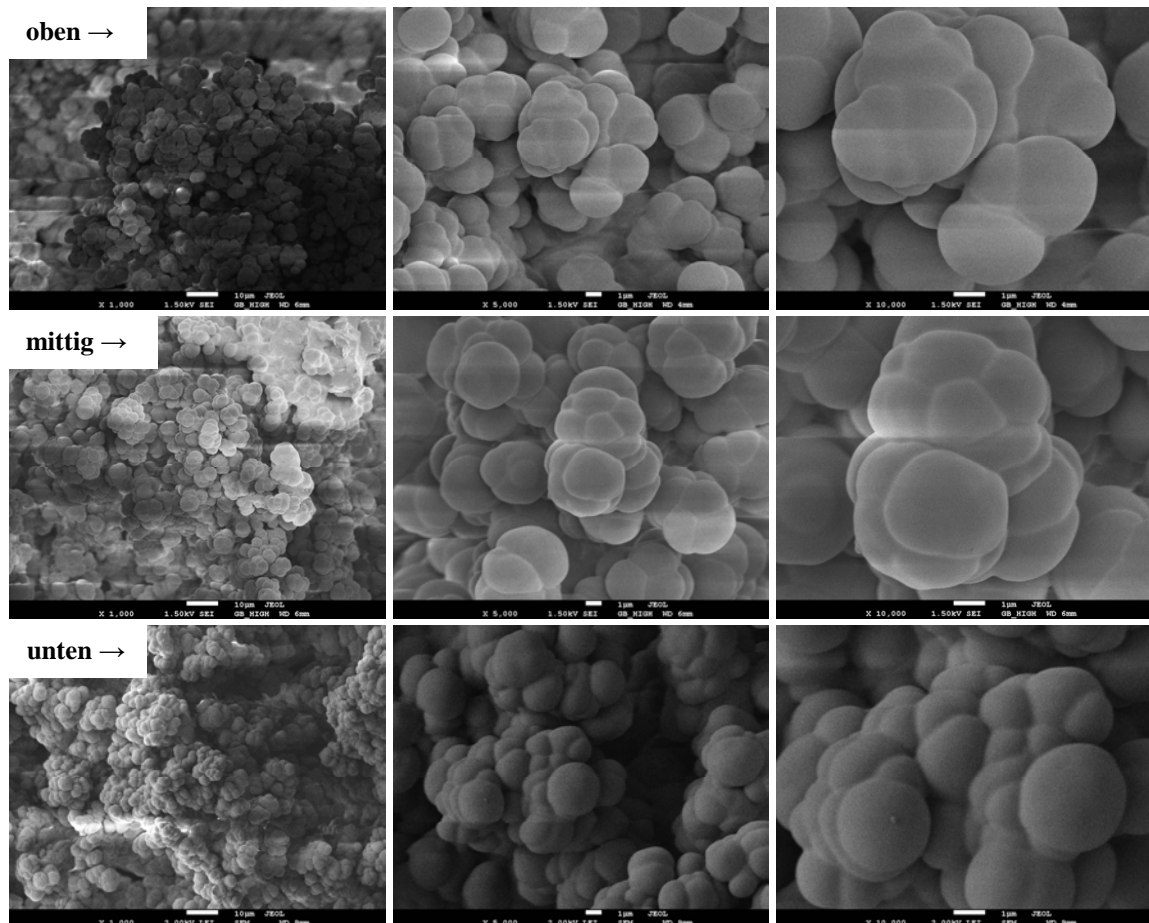


Abbildung 9-34: Vergleich des strukturellen Aufbaus entlang der Längsachse anhand von verschiedenen Entnahmestellen der Proben von „KSM20080904_5“; 1.000fache, 5.000fache und 10.000fache Vergrößerung.

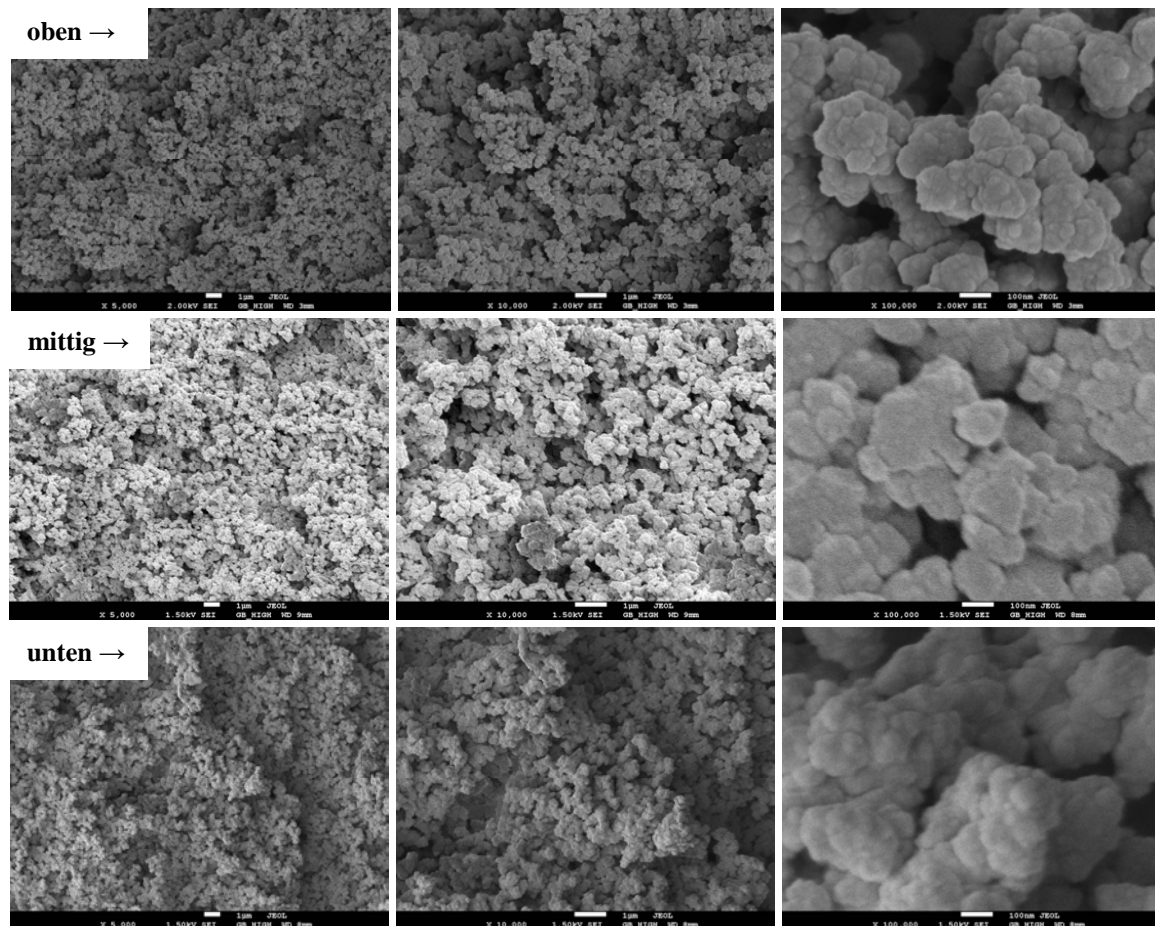


Abbildung 9-35: Vergleich des strukturellen Aufbaus entlang der Längsachse anhand von verschiedenen Entnahmestellen der Proben von „KSM20080902_1“; 5.000fache, 10.000fache und 100.000fache Vergrößerung.

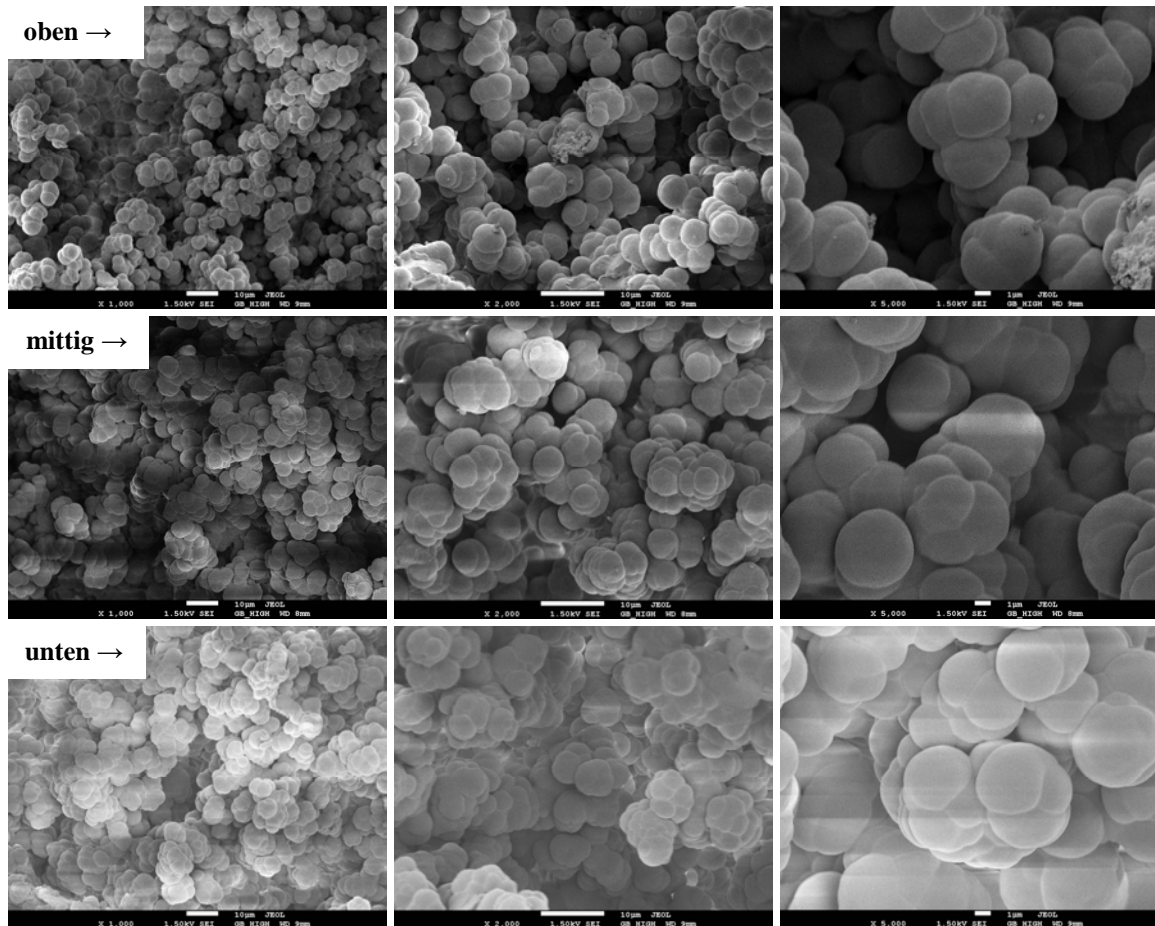


Abbildung 9-36: Vergleich des strukturellen Aufbaus entlang der Längsachse anhand von verschiedenen Entnahmestellen der Proben von „KSM20080903_3“; 1.000fache, 2.000fache und 5.000fache Vergrößerung.

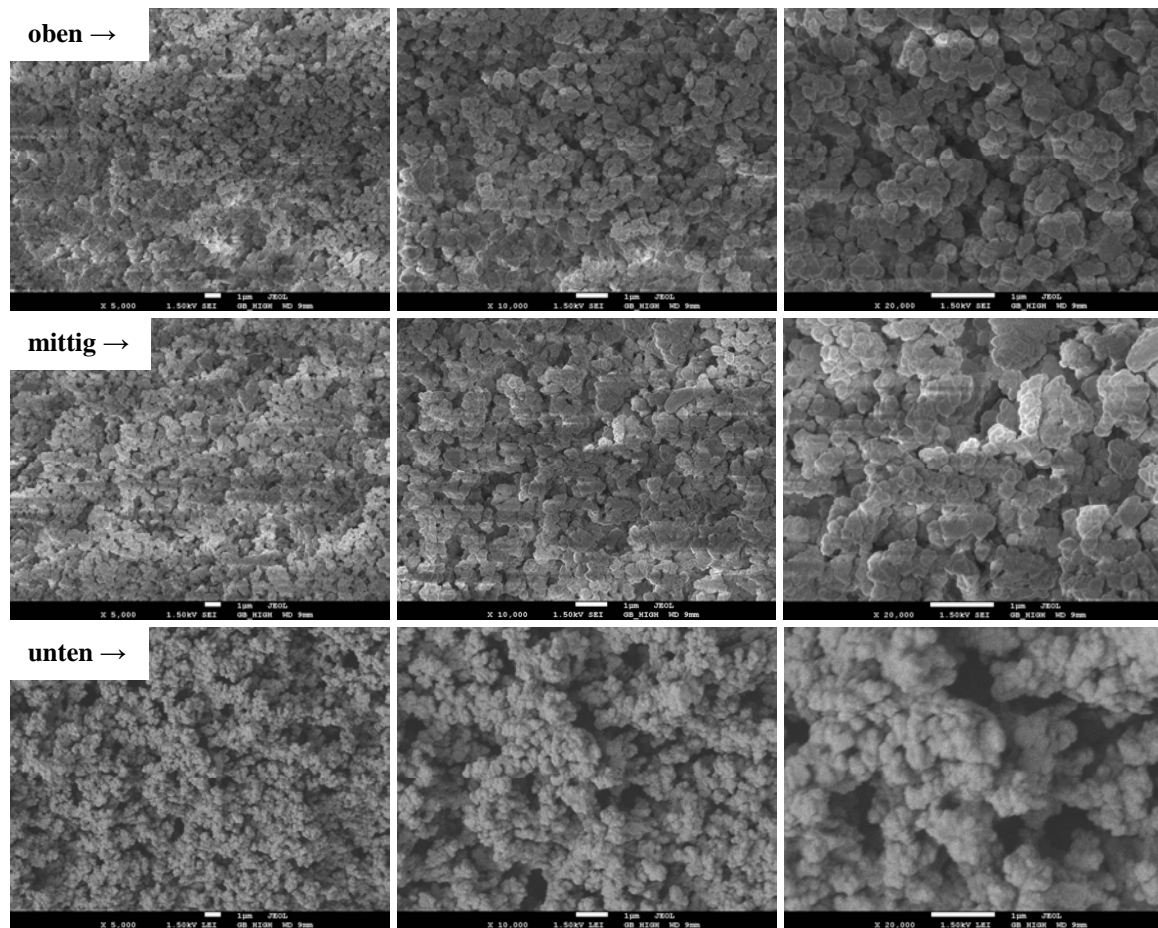


Abbildung 9-37: Vergleich des strukturellen Aufbaus entlang der Längsachse anhand von verschiedenen Entnahmestellen der Proben von „KSM20080723_3“; 5.000fache, 10.000fache und 20.000fache Vergrößerung.

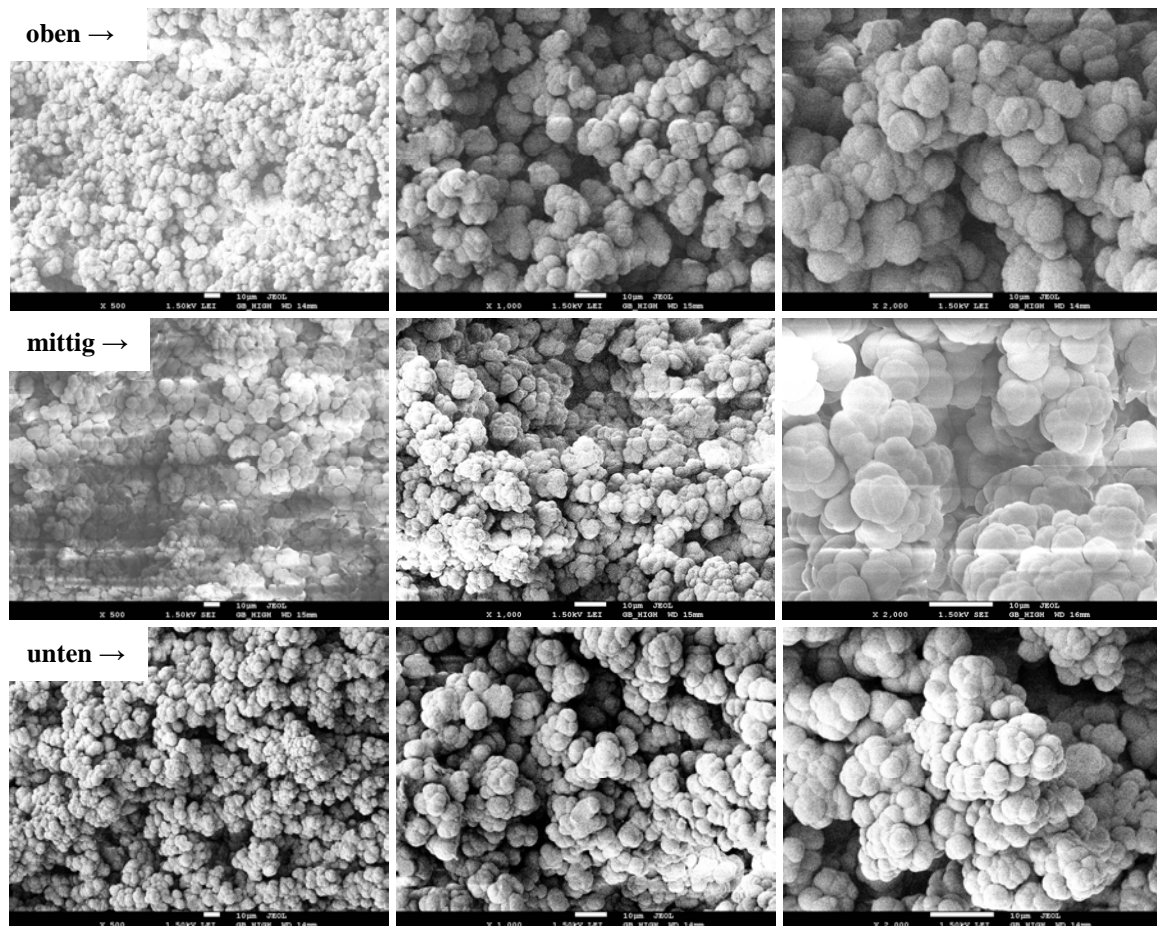


Abbildung 9-38: Vergleich des strukturellen Aufbaus entlang der Längsachse anhand von verschiedenen Entnahmestellen der Proben von „KSM20080722_4“; 500fache, 1.000fache und 2.000fache Vergrößerung.

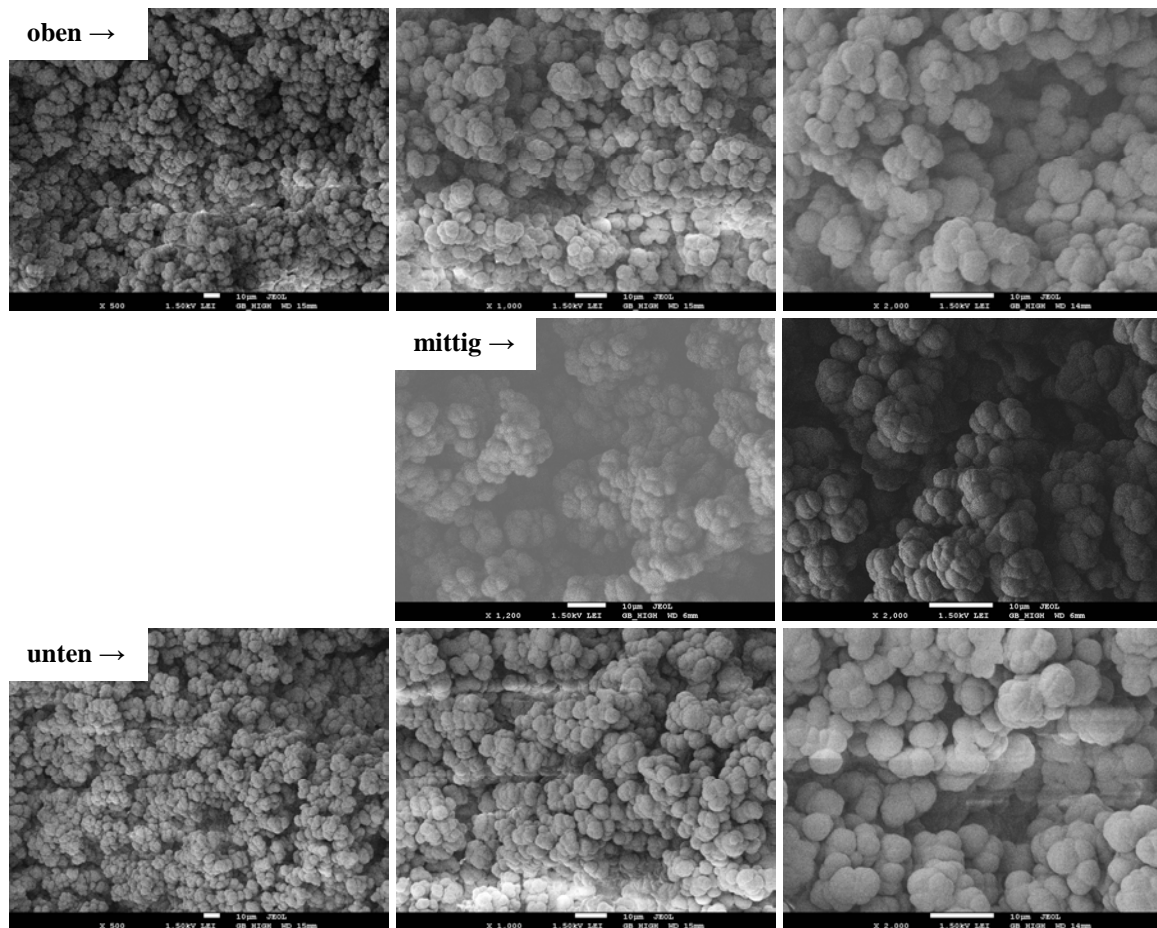


Abbildung 9-39: Vergleich des strukturellen Aufbaus entlang der Längsachse anhand von verschiedenen Entnahmestellen der Proben von „CH_AN200109_4“; 500fache, 1.000fache und 2.000fache Vergrößerung.

Beim Vergleich der drei Probenahmepositionen ließ sich tendenziell feststellen, dass der untere Bereich dichter zu sein scheint. Allerdings fallen die beobachteten Unterschiede geringer aus als erwartet.

Im Verlauf der Synthese kam es zur Phasenseparation. Die zunächst sphärischen Copolymerpartikel sanken im ungerührten System nach unten, wo sie teilweise mit anderen Partikeln verklumpten, so dass die beobachteten Basiseinheiten entstanden. Da im Verlauf der Synthese immer mehr Copolymer ausfiel und sich auf den bereits abgesunkenen Anteilen ablagerte, wurde ein nach unten hin steigender Druck erwartet, der zu einer Verdichtung im unteren Gehäuseabschnitt geführt hätte. Dass diese Verdichtung für die untersuchten Proben relativ gering ausgefallen ist, könnte ein Hinweis darauf sein, dass die beobachteten Basiseinheiten schon bald nach ihrem Entstehen eine so stabile Struktur ausbildeten, dass keine Kompression durch die nachfolgend abgelagerten Teilchen mehr stattfinden konnte.

Einfluss der gewählten Gehäusedimension

Die Abbildungen 9-40 bis 9-46 stellen die Struktur von Monolithen gegenüber, die aus demselben Syntheseansatz aber in verschiedenen dimensionierten Gehäusen hergestellt wurden.

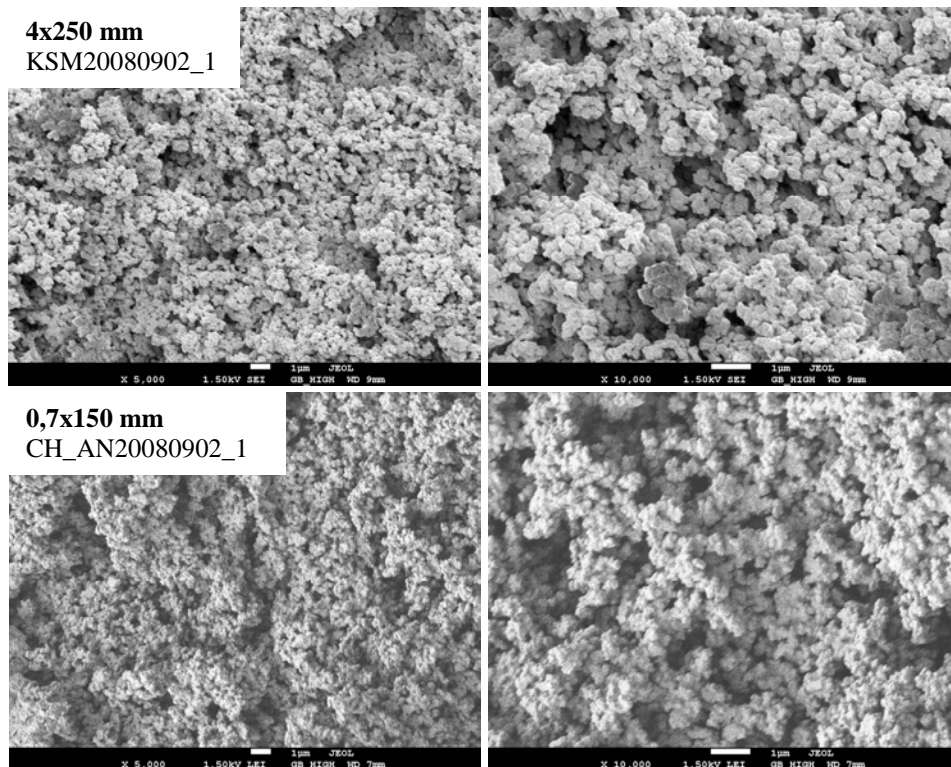


Abbildung 9-40: Vergleich von Proben der nach derselben Rezeptur hergestellten Ansätze „KSM20080902_1“ und „CH_AN20080902_1“ aus zwei verschiedenen großen Gehäusen; 5.000fache und 10.000fache Vergrößerung.

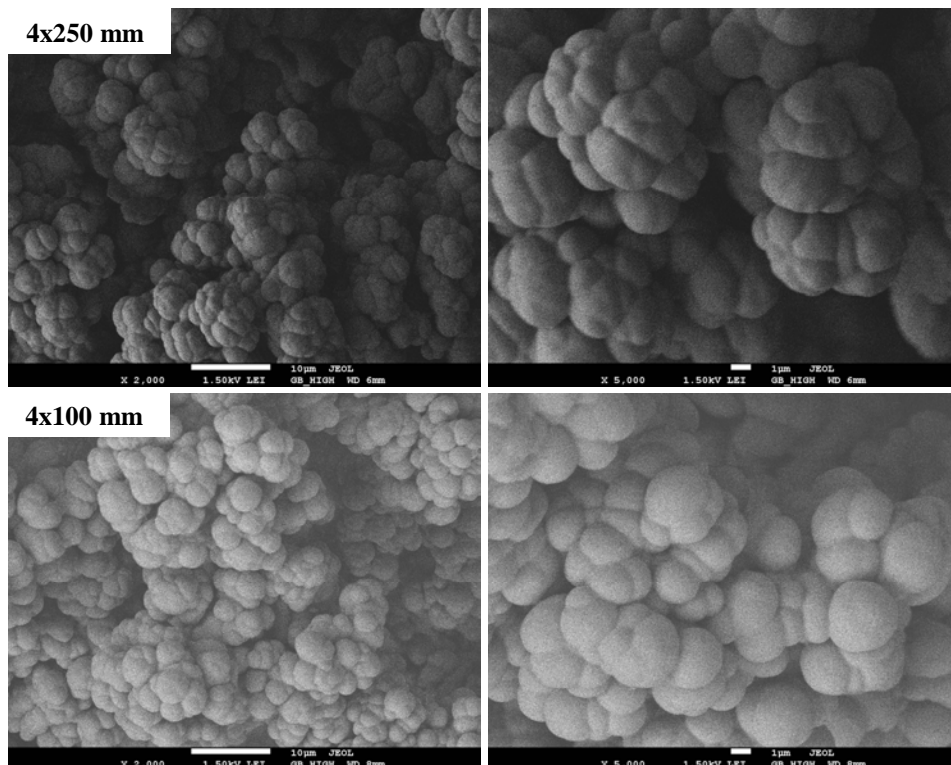


Abbildung 9-41: Vergleich von Proben des Ansatzes „CH_AN200109_4“ aus zwei verschiedenen großen Gehäusen; 2.000fache und 5.000fache Vergrößerung.

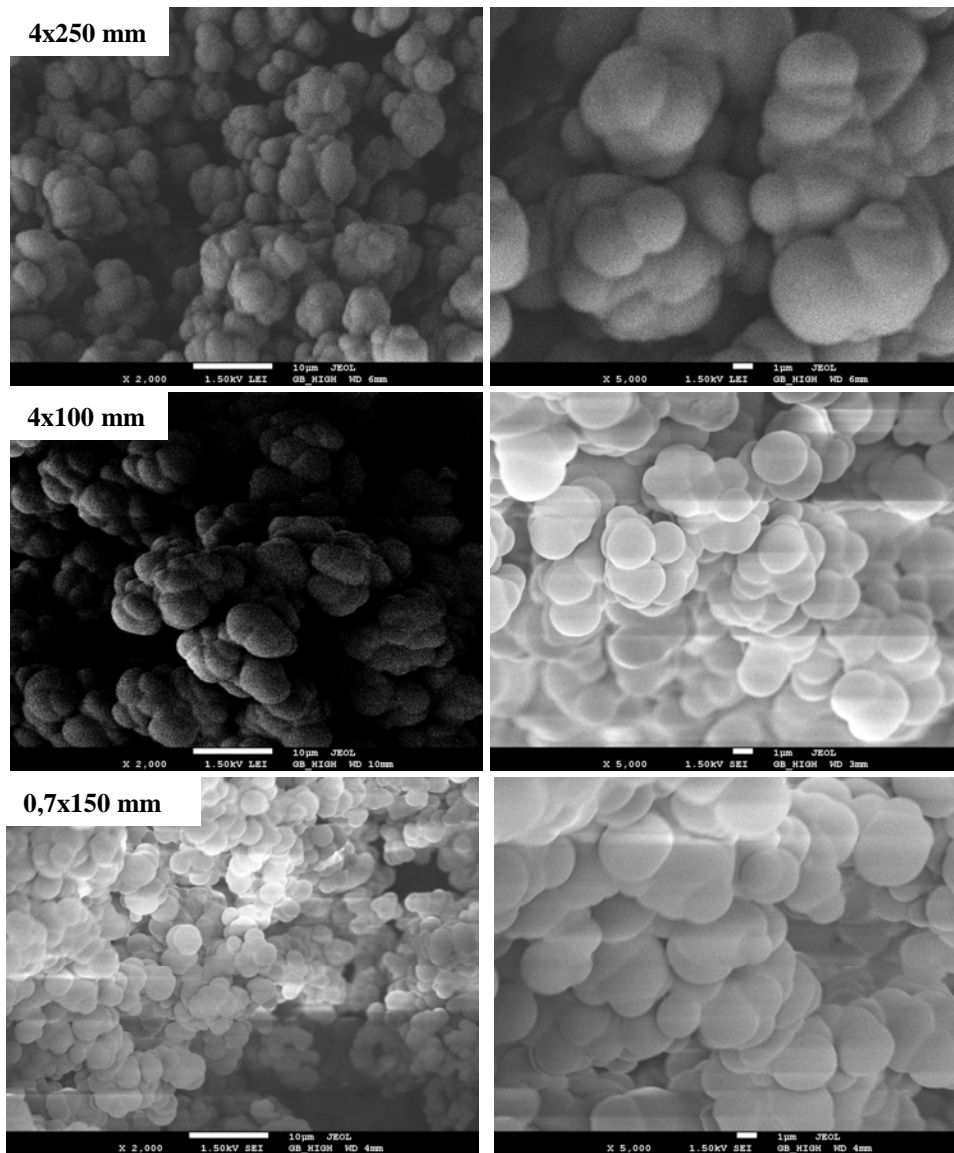


Abbildung 9-42: Vergleich von Proben des Ansatzes „CH_AN20080728_1“ aus drei verschieden großen Gehäusen; 2.000fache und 5.000fache Vergrößerung.

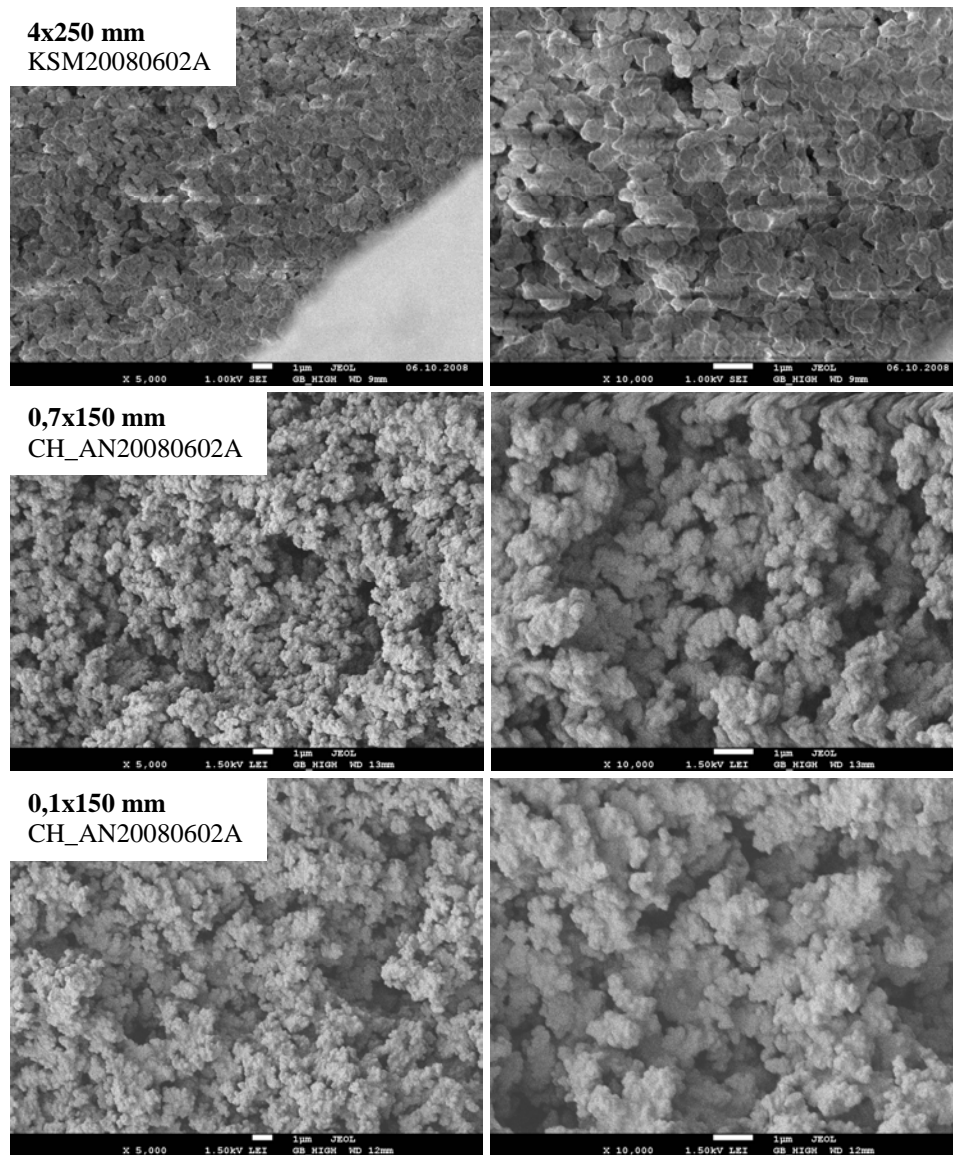


Abbildung 9-43: Vergleich von Proben der nach derselben Rezeptur hergestellten Ansätze „KSM20080502A“ und „CH_AN20080602A“ aus drei verschiedenen großen Gehäusen; 5.000fache und 10.000fache Vergrößerung.

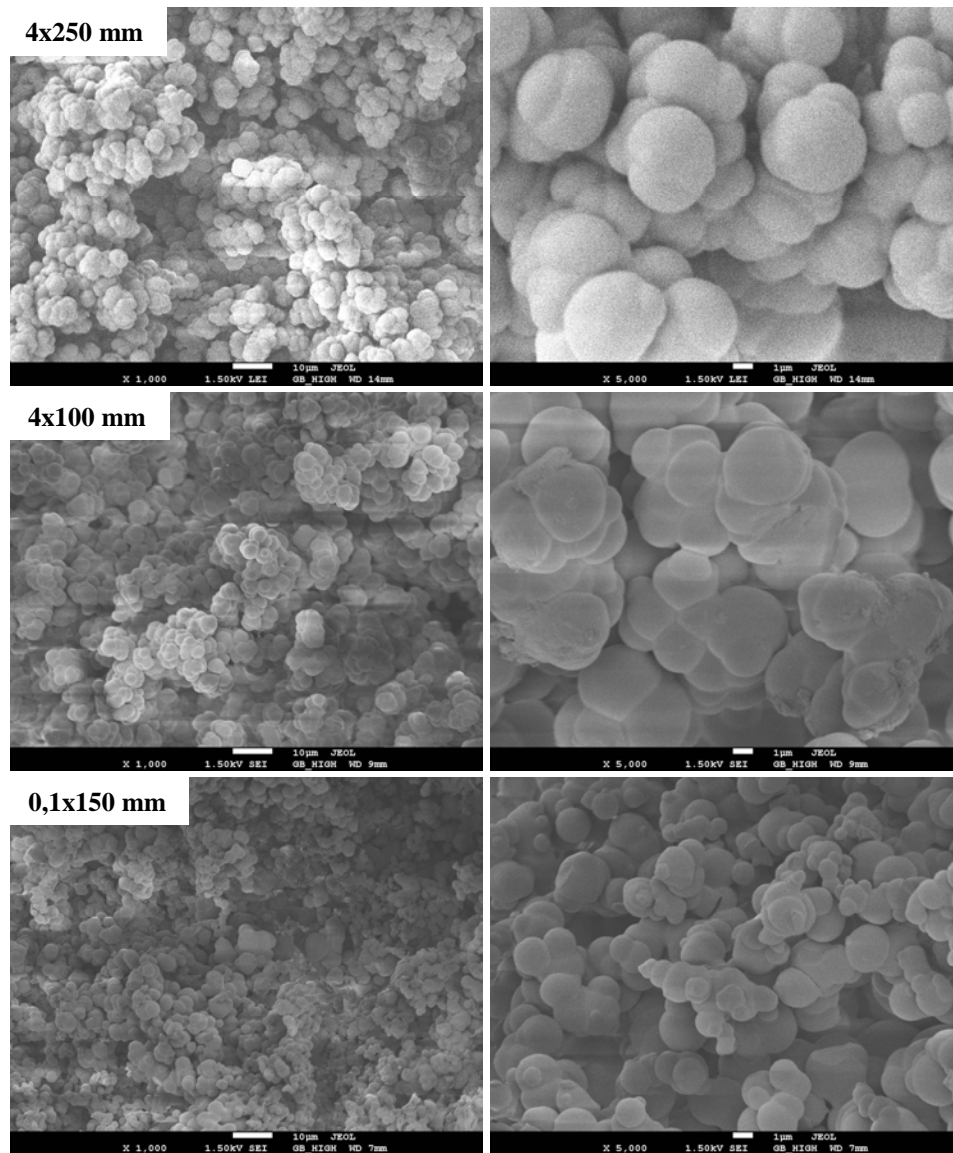


Abbildung 9-44: Vergleich von Proben des Ansatzes „CH_AN20080904_3“ aus drei verschieden großen Gehäusen; 1.000fache und 5.000fache Vergrößerung.

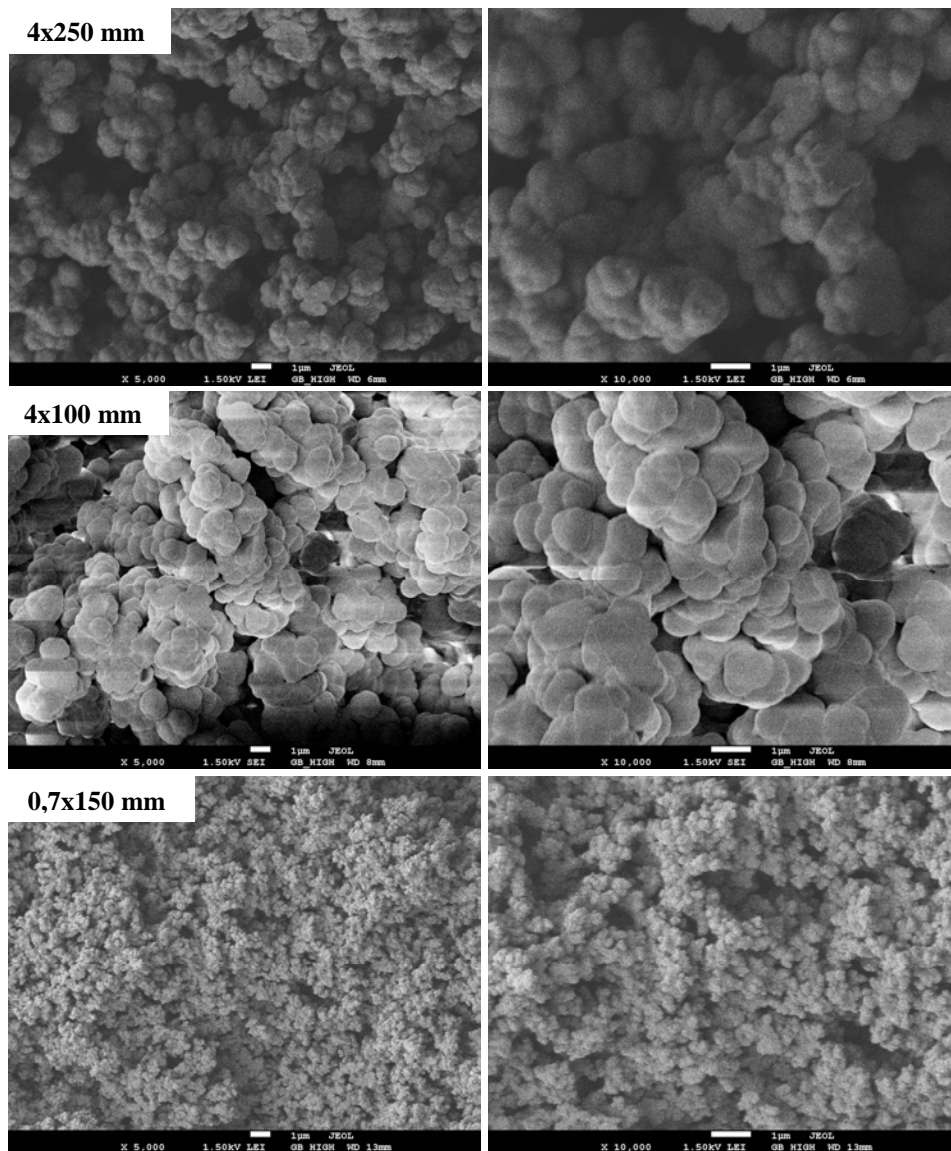


Abbildung 9-45: Vergleich von Proben des Ansatzes „CH_AN20080902_4“ aus drei verschiedenen großen Gehäusen; 5.000fache und 10.000fache Vergrößerung.

Aus den Abbildungen 9-41, 9-42, 9-44 und 9-45 geht hervor, dass sich die untersuchten Proben aus 250 mm langen Gehäusen und aus 100 mm langen kaum in ihrer Struktur unterscheiden. Die Größe und die Größenverteilung der beobachteten Basiseinheiten sind quasi gleich. Dies entspricht den Ergebnissen aus der Betrachtung der strukturellen Homogenität entlang der Längsachse und spricht ebenfalls für, dass die Basiseinheiten schon zu einem frühen Synthesezeitpunkt druckstabil sind.

Zu den Monolithen im kapillaren Maßstab dagegen sind teilweise große Unterschiede zu erkennen. Während in Abbildung 9-43 und in Abbildung 9-46 nur sehr geringe Unterschiede zwischen den klein dimensionierten Monolithen und denen mit einem Durchmesser von 4 mm auftreten, sind sie in Abbildung 9-44, 9-45 und 9-46 sehr deutlich. Dort sind die Basiseinheiten in den Kapillaren deutlich kleiner. Außerdem wurde in den Kapillaren mit dem kleinsten Durchmesser das Auftreten von sehr kleinen Basiseinheiten neben deutlich größeren beobachtet.

Da bei den beiden Kapillaren-Typen der Durchmesser um ein Vielfaches geringer war als bei den Säulenkörpern, wurde ihr Inhalt nach dem Einbringen in den Trockenschrank schneller thermostatisiert. Dadurch zerfiel der verwendete Radikalstarter schneller, so dass sich mehr Polymerisationskeime zur selben Zeit bildeten. Daher wurden die entstehenden *Nuclei* in geringerem Maße mit Monomer gequollen. Somit kam es weniger stark zum Sedimentieren und Verklumpen einzelner Einheiten zu größeren Agglomeraten und es entstanden kleinere Basiseinheiten. Zudem war das vorhandene Gesamtvolumen und somit die letztlich entstandene Masse an Copolymer viel geringer als in den Säulenkörpern, wodurch weniger Druck auf den unten befindlichen Teil des Monolithen ausgeübt wurde.

Wieso einige Proben bei der Verwendung von Kapillaren nur eine geringfügige Veränderung zeigten, lässt sich so jedoch nicht erklären. Eventuell spielte die Position der Probe im Trockenschrank dabei eine Rolle.

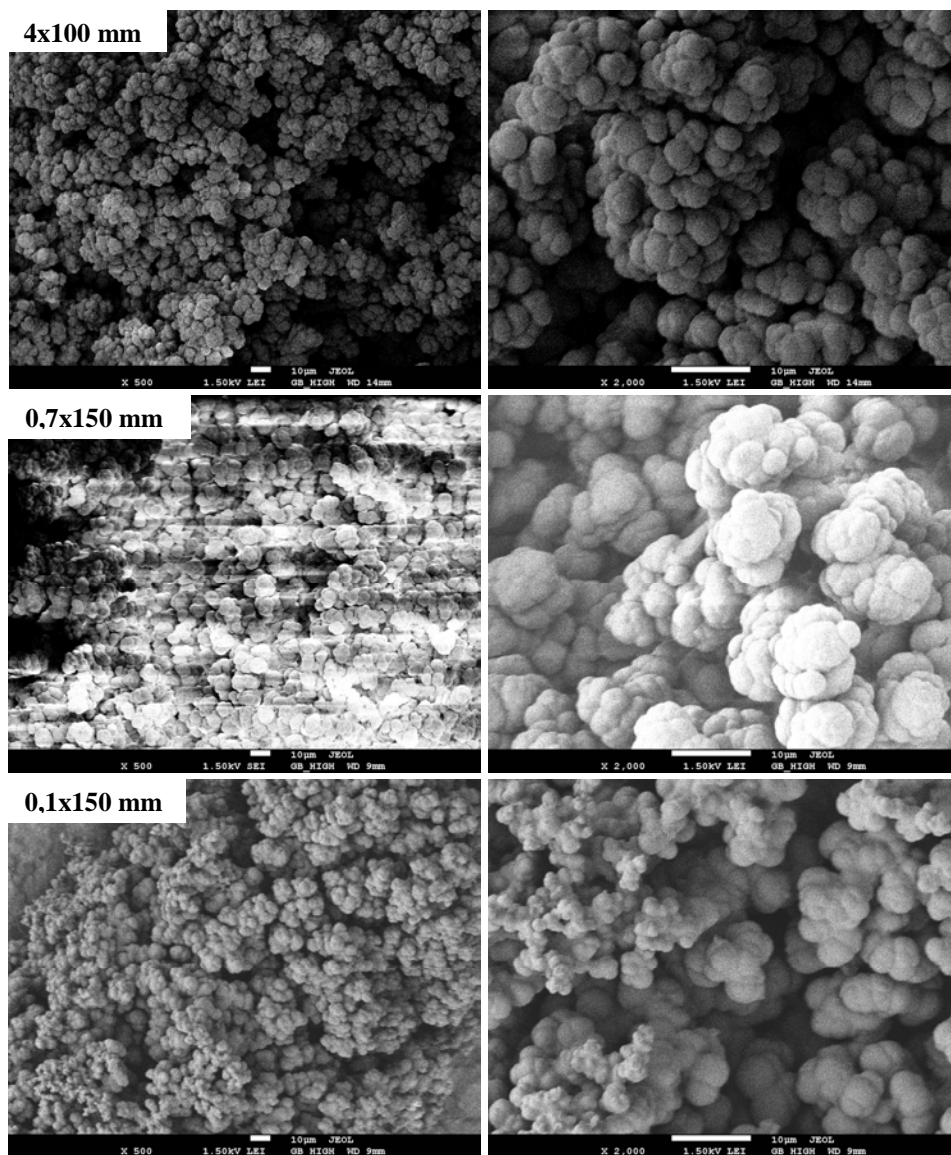


Abbildung 9-46: Vergleich von Proben des Ansatzes „CH_AN20080728_3“ aus drei verschiedenen großen Gehäusen; 500fache und 2.000fache Vergrößerung.

Einfluss der verwendeten Rezeptur

Neben den Synthesen, die an die Vorschrift von *M. Raskop* angelehnt sind, wurde im Forschungspraktikum von *C. Hempel* auch eine Synthese mit abweichender Komponenten-zusammensetzung gewählt. Neben einem anderen Radikalstarter (BPO) wurde hierfür auch ein anderes Porogen verwendet. Abbildung 9-47 zeigt, dass sich die Struktur deutlich von der aller bisher betrachteten Proben unterscheidet. Durch die Verwendung von Benzylalkohol als Porogen wurde offenbar keine makroporöse Struktur mit den typischen Durchflusssporen ausgebildet. Im getrockneten Zustand erschien der Monolith vielmehr als geschlossener Körper, der äußerst spröde war, so dass bei mechanischer Belastung Spannungsrisse entstanden wie in der unten gezeigten Abbildung erkennbar ist.

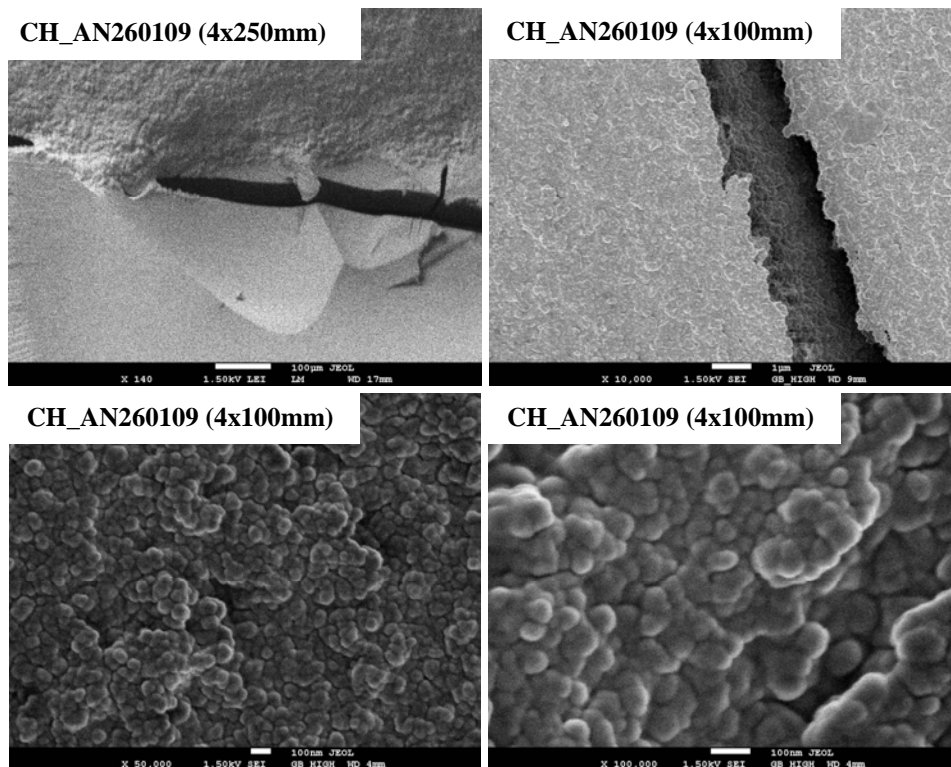


Abbildung 9-47: Betrachtung der Struktur von verschiedenen Proben des Ansatzes „CH_AN260109“ in 140facher, 10.000facher, 50.000facher und 100.000facher Vergrößerung; Teilstücke jeweils mittig entnommen.

Bei entsprechend hohen Auflösungen ist jedoch zu erkennen, dass auch bei diesem Material kleine Basiseinheiten vorliegen. Dies lässt auf eine gelporöse Struktur schließen, welche nur im gequollenen Zustand sichtbar wird. Dies entspricht den Beobachtungen aus Abb. 9-16.

9.2. Vermeidung von Lücken zur Wandung

Neben einer geeigneten Rezeptur zur Synthese von Monolithen, die stabil genug sind, um als Trägermaterial für die Ionenchromatographie eingesetzt werden zu können, wurde auch nach einer Möglichkeit gesucht, die monolithischen Phasen fest an die Gehäusewand anzubinden. Abbildung 9-48 zeigt Beispiele, bei denen unter dem Rasterelektronenmikroskop eine deutliche Wandablösung bei Monolithen im kapillaren Maßstab erkennbar ist.

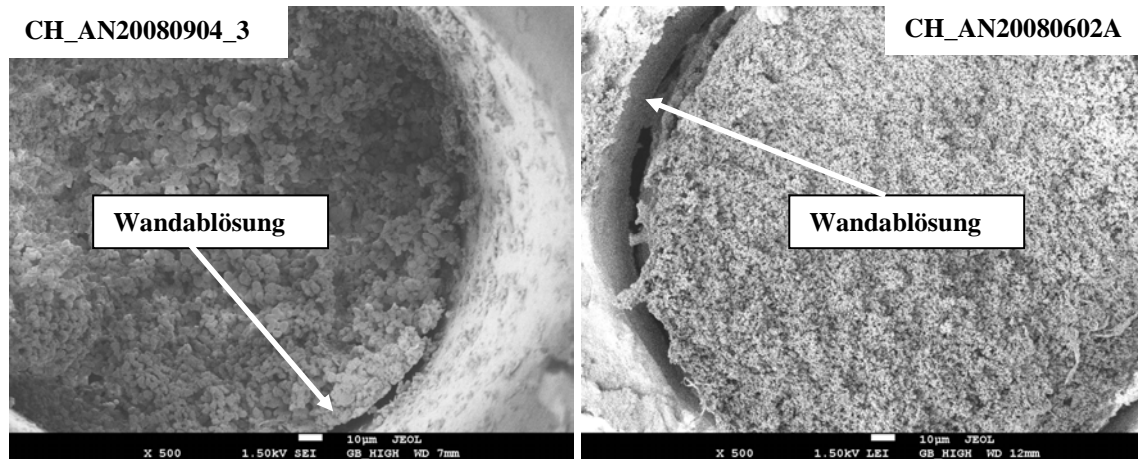


Abbildung 9-48: Erkennbare Ablösung von der Kapillarwand nach dem Trocknen bei den beiden Proben „CH_AN20080904_3“ (links) und „CH_AN20080602A“ (rechts).

Neben einer mechanischen Lösung, bei der Monolith und Gehäuse durch thermisches Aufschumpfen von letzterem verbunden werden sollen, wurde vor allem nach einer chemischen Wandanbindung gesucht, die als dauerhafte Lösung dienen könnte. Gegenüber der Herstellung geeigneter monolithischer Materialien spielte die mögliche Wandanbindung jedoch eine untergeordnete Rolle. Die durchgeführten Experimente werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

9.2.1. Aufschumpfen von PEEK-Körpern

Zunächst wurde ermittelt, wie stark röhrenförmige Stücke aus rohem, ungetempertem PEEK ihre Größe änderten, wenn sie bei hohen Temperaturen in einen Trockenschrank gelegt wurden. Die beobachteten Ergebnisse sind in Tabelle 9-11 angegeben. Die gemessenen Veränderungen waren nur gering und lagen für jeden der verglichenen Werte unterhalb von 5%. Die Veränderung der Innendurchmesser war mit ca. 4% deutlich größer als die der Außendurchmesser, wo die Änderung weniger als 1% betrug. Die Längenänderung bei den rohen Proben lag bei gut 1%. Ob die Proben einen Tag oder sieben Tage lang temperiert wurden, wirkte sich nicht auf die Größe aus. Offenbar fand das Schrumpfen also innerhalb der ersten 24 Stunden statt.

In Tabelle 9-12 werden diejenigen Veränderungen aufgeführt, die bei kommerziell erwerblichen Säulenkörpern (Metrohm AG, Schweiz) beobachtet wurden, nachdem sie im Rahmen des Forschungspraktikums von C. Hempel zusammen mit den in ihnen hergestellten Monolithen für 45 Stunden auf 498 K temperiert wurden.

Tabelle 9-11: Maße der rohen und der bei 453 K getemperten PEEK-Scheiben.

Probe	Durchmesser _{außen} / mm			Durchmesser _{innen} / mm			Länge / mm			Temperatur / K	Dauer / h
	roh	getempert	Δ / %	roh	getempert	Δ / %	roh	getempert	Δ / %		
A	12,71	12,68	-0,2	4,20	4,02	-4,4	20,00	19,75	-1,3	453	168
a	12,71	12,67	-0,3	4,21	4,03	-4,3	20,01	19,78	-1,1	453	24
B	10,19	10,15	-0,4	4,16	3,99	-4,1	20,03	19,78	-1,2	453	168
b	10,17	10,14	-0,3	4,16	3,99	-3,9	20,01	19,79	-1,1	453	24
C	8,18	8,13	-0,6	4,29	4,11	-4,2	20,30	20,04	-1,3	453	168
c	8,18	8,13	-0,6	4,31	4,14	-3,9	20,05	19,80	-1,2	453	24

Tabelle 9-12: Maße der rohen und der bei 498 K getemperten PEEK-Säulenkörper.

Probe	Durchmesser _{außen} / mm			Durchmesser _{innen} / mm			Temperatur / K	Dauer / h
	vorher	getempert	Δ / %	vorher	getempert	Δ / %		
D	12,7	12,7	0	4,5	4,6	+2,2	498	45
E	12,4	12,7	+2,4	5,0	4,8	-4,0	498	45
F	12,7	12,7	0	5,1	4,9	-3,9	498	45
G	12,8	12,7	-0,8	5,0	4,9	-2,0	498	45

Die Veränderungen waren auch hier trotz der höheren Temperatur gering. Bei zwei Proben wurden nach dem Tempern größere Maße als zuvor ermittelt, was vermutlich auf ein falsches Ablesen der verwendeten Schieblehre zurückgeführt werden kann.

Die Veränderung der Maße der PEEK-Säulenkörper führte dazu, dass die zugehörigen Dichtungen und Schraubkappen nach der Temperierung nicht mehr passten. Das heißt, dass eine mechanische Anpassung des Zubehörs nötig wäre, um den Säulenkörper verschließen und in ein chromatographisches System einbringen zu können. Daher ist dieser Ansatz, einen dichten Abschluss des Monolithen an der Wand des Säulenkörpers zu erreichen, im Hinblick auf die praktische Handhabbarkeit mit viel Aufwand verbunden und somit wenig geeignet.

Weiterhin zeigte sich, dass die vier getemperten Monolithen sich bei der gewählten Temperatur einerseits stark verformten und sich andererseits verfärbten. Ein dichter Wandabschluss war so nicht zu erreichen, auch wenn sich die drei 4x250 mm langen Proben „CH_AN20080602A“, „CH_AN20080902_3“ und „CH_AN20080902_1“ so stark verkeilten, dass sie nur schwer wieder aus den Gehäusen entfernt werden konnten. Einzig der 4x100 mm lange Monolith des Ansatzes „CH_AN20080902_1“ konnte direkt aus dem Säulenkörper geschüttelt werden.

Die folgenden Abbildungen stellen die Verformungen und Verfärbungen einiger Proben dar.

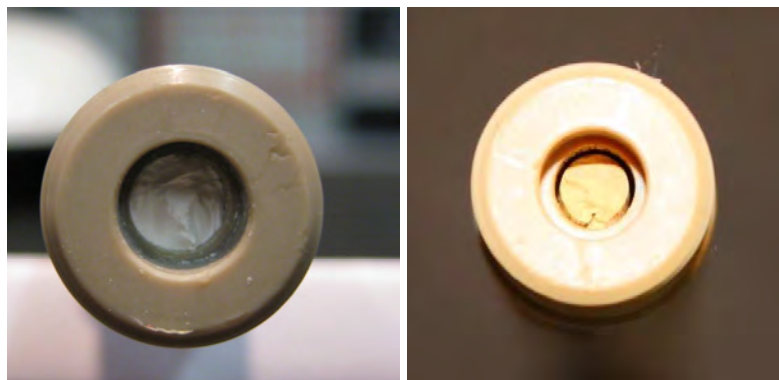


Abbildung 9-49: Abnahme des Durchmessers von „CH_AN20080902_1“ (4x250 mm) vor dem Tempern (links) und nach dem Tempern (rechts).



Abbildung 9-50: Verfärbung von „CH_AN20080602A“ (4x250 mm) nach dem Tempern auf 498 K.

Von der 100 mm langen Probe des Ansatzes „CH_AN20080902_1“ wurden auch Aufnahmen unter dem Rasterelektronenmikroskop gemacht. In Abb. 9-51 ist bei 10.000facher Vergrößerung zum Vergleich auch eine Aufnahme der Probe „KSM20080902_1“ dargestellt. Dieser Monolith wurde zu einem anderen Zeitpunkt, aber nach der gleichen Rezeptur hergestellt und nicht getempert. Im linken Teil der Abbildung ist zu erkennen, dass die Struktur des getemperten Monolithen viel dichter wirkt als die des nicht getemperten. Es sind weniger Hohlräume zu erkennen und die Schnittfläche ist weniger voluminös als die der unbehandelten Probe. Anzumerken ist, dass die beiden Monolithen unterschiedlich lang sind. Nach den Ergebnissen aus den beiden vorangehenden Abschnitten sollte der dadurch

gegebenenfalls entstehende Unterschied in der mikroskopischen Struktur jedoch so gering ausfallen, so dass die Vergleichbarkeit zwischen den Proben gegeben ist.

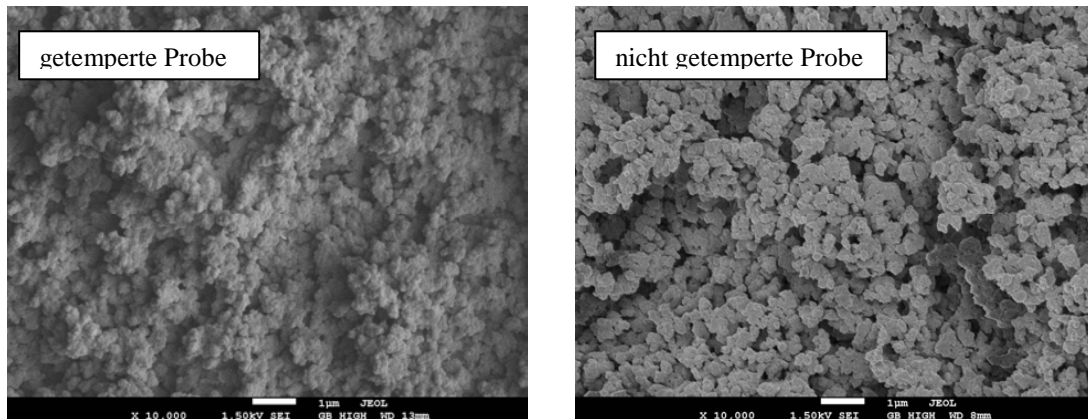


Abbildung 9-51: Vergleich der Proben „CH_AN20080902_1“ (4x100 mm; getempert; links) und „KSM20080902_1“ (4x250 mm; nicht getempert; rechts), die nach demselben Rezept hergestellt wurden; 10.000fache Vergrößerung.

Für den Ansatz, das Gehäuse auf den zuvor hergestellten und gegebenenfalls zurechtgeschnittenen Monolithen aufzuschrumpfen, muss demnach ein Kompromiss gefunden werden:

- Die Temperatur muss so hoch gewählt werden, dass sich das Gehäuse überhaupt verformt.
- Die Temperatur darf nicht so hoch gewählt werden, dass sich die Struktur des Monolithen dauerhaft verändert.

Wenn also eine möglichst niedrige Temperatur gewählt wird, um den Monolithen nicht zu beschädigen oder zu verändern, muss die Dauer der Temperierung entsprechend angepasst werden, damit der gewünschte Grad der Größenänderung des Gehäuses erreicht werden kann. Abgesehen davon, dass dabei noch immer die Problematik der nach dem Tempern nicht mehr passgenauen Zubehöerteile bestehen bleibt, würde die genaue Abstimmung von Temperatur und Temperierungsdauer viel Zeit in Anspruch nehmen, da sich die verschiedenen monolithischen Materialien nicht gleich verhalten werden. Daher wurde auf weitere Experimente in diese Richtung verzichtet, zumal die Dauerhaftigkeit dieses mechanischen Lösungsansatzes, wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, in Frage zu stellen ist.

9.2.2. Bio-Beads® S-X 12 als Modell für PEEK

Da die innere Oberfläche eines PEEK-Säulenkörpers nur dann funktionalisiert werden kann, wenn er entweder komplett in ein geeignetes Reaktionsgefäß überführt wird oder wenn die für die Reaktion benötigten Komponenten ins Innere des Säulenkörpers eingebracht oder hindurchgepumpt werden, wurde wegen der besseren Handhabbarkeit teilweise auf ein sphärisches Polymer als Modell für das aromatische Grundgerüst ausgewichen. Es handelte sich dabei um das nur schwach quervernetzte PS/DVB-Material „Bio-Beads® S-X 12“ (200 - 400 mesh; Bio-Rad). Untersuchungen von *V. Theis* ergaben, dass sich dieses Material

nicht mittels der in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Propfpolymerisation funktionalisieren ließ, weswegen davon ausgegangen wurde, dass diese Polymercharge nur wenige freie Doppelbindungen aufweist [11]. Das Einbringen zusätzlicher freier Doppelbindungen sollte also dazu führen, dass das Material nach einer anschließenden Funktionalisierung Austauschkapazität zeigt.

Da das sphärische Material als Trennsäulen gepackt und somit chromatographisch untersucht werden kann, wäre mittels dieses Modells eine relativ einfache Überprüfung der Modifizierung des PS/DVB möglich. Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse könnte dann eine Übertragung auf die Funktionalisierung von Polyetheretherketon vorgenommen werden.

Abbildung 9-52 zeigt das polydisperse Rohmaterial. Auffällig ist, dass die Oberfläche der Partikel im Gegensatz zu allen bisher betrachteten PS/DVB-Chargen sehr glatt ist. Offenbar liegt hier keine Makroporosität, sondern nur Gelporosität vor, die erst im gequollenen Zustand erkennbar ist. Außerdem sind die Partikel deutlich größer, als die im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten.

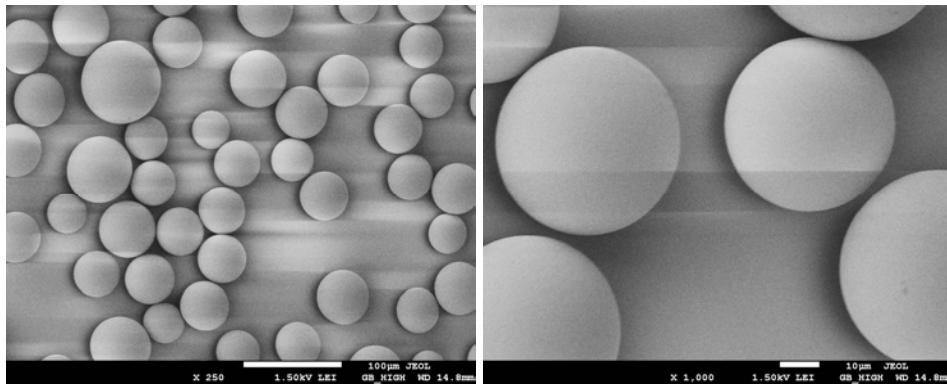


Abbildung 9-52: Aufnahmen von „Bio-Beads® S-X 12“ (200 – 400 mesh; Bio-Rad) unter dem Raster-elektronenmikroskop bei 250facher und bei 1.000facher Vergrößerung.

Zunächst wurde untersucht, ob das Material auch ohne eine weitere Funktionalisierung schon zum Anionenaustausch befähigt war. Dazu wurde das Rohmaterial wie in Abschnitt 11.4.10 (Variante D) beschrieben in einen Säulenkörper mit 2 mm Innendurchmesser und 100 mm Trennstreckenlänge gepackt. Anschließend wurde die Trennsäule in ein chromatographisches System eingebaut. Nach dem Konditionieren mit 3,5 mmol/l Natriumcarbonatlösung wurde ein Analytenmix aus den sieben Standardanionen injiziert. In Abbildung 9-53 ist das resultierende Chromatogramm gezeigt. Zum Vergleich wurde der Anionenmix ohne eingebaute Trennsäule injiziert.

Es zeigte sich, dass das rohe Material keinerlei Anionenkapazität besaß. Würde nach einer Modifizierung des Materials Austauschkapazität auftreten, könnte diese somit auf eine erfolgreiche Einführung von Doppelbindungen zurückgeführt werden.

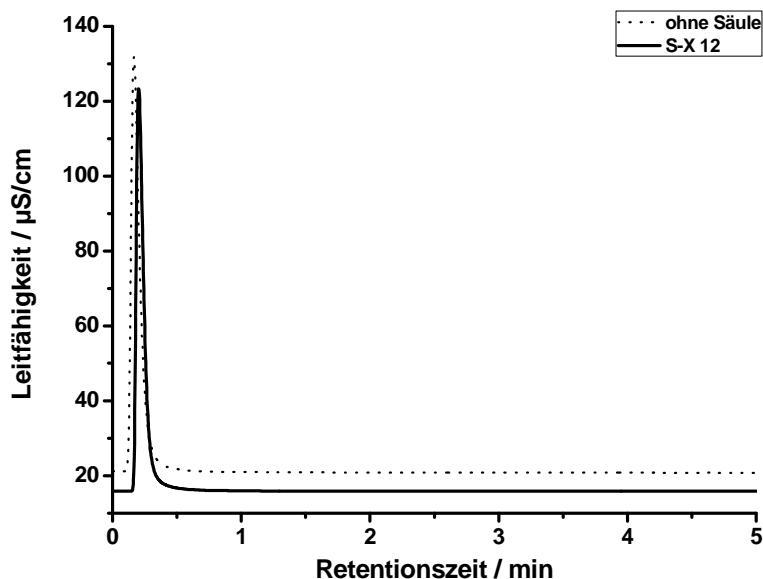


Abbildung 9-53: Vergleich der Chromatogramme einer mit nicht funktionalisiertem Material („Bio-Beads® S-X 12 (Bio-Rad)“) gefüllten Trennsäule und dem System ohne Trennsäule; Temperatur: 313 K; Eluent: 3,5 mmol/l Na_2CO_3 -Lösung; Flussrate: 2 ml/min; Analyten: F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} (je 10 mg/l).

Friedel-Crafts-Alkylierung von Bio-Beads® S-X 12

Wie unter Abschnitt 3.1.2 beschrieben, können aromatische Systeme durch eine *Friedel-Crafts*-Alkylierung funktionalisiert werden. Um Doppelbindungen einzuführen, kann entweder ein halogeniertes Styrolerivat oder ein dihalogeniertes Edukt verwendet werden. Das Styrolerivat bietet den Vorteil, dass die Doppelbindung direkt vorhanden ist. Nachteilig ist hierbei jedoch die Möglichkeit einer Homopolymerisation anstelle der *Friedel-Crafts*-Alkylierung. Wird ein dihalogeniertes Edukt wie in Abbildung 3-13 zur Synthese eingesetzt, besteht zwar keine Gefahr, dass das Edukt mit sich selber reagiert, jedoch muss im Anschluss an die erfolgte Alkylierung eine Eliminationsreaktion durchgeführt werden, damit eine Doppelbindung entstehen kann.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden beide Wege ausprobiert, wobei es jedoch nicht gelang, zu einem zufriedenstellenden Ergebnis zu kommen.

Zunächst wurde versucht, das dihalogenierte Edukt 1,4-bis(1-bromoethyl)benzol nach der angepassten Vorschrift von *M. de Mattos* und *A. Sanseverino* herzustellen [145]. Wie in Abschnitt 11.6.2 beschrieben wird, konnte bei der Synthese kein reines Produkt erhalten werden, da Divinylbenzol nur als Isomerengemisch mit einem verminderten Reinheitsgrad von 60% zugänglich war. Dennoch wurde das erhaltene Öl in der in Abschnitt 11.6.3 beschriebenen *Friedel-Crafts*-Alkylierung eingesetzt.

Die derart behandelte PS/DVB-Charge zeigte zwar im Anschluss an die Synthese eine veränderte Färbung, jedoch scheint die gewünschte Funktionalisierung nicht stattgefunden zu haben. Einerseits zeigte sich schon während der Aufarbeitungsphase, dass das Polymer nach wie vor sehr hydrophob war, andererseits ergab sich bei der Elementaranalyse nicht der erwartete Unterschied zwischen einer unbehandelten und der behandelten Phase. Der

ermittelte Brom-Anteil lag bei nur 0,2%, was noch im Bereich der Messunsicherheit einzuordnen ist. Daher wurde auf eine weitere Untersuchung dieser Phase verzichtet.

Stattdessen wurde die PS/DVB-Charge in einer neuen Synthese mit 4-Vinylbenzylchlorid umgesetzt, wie es in Abschnitt 11.6.4 beschrieben wird. Dabei kam es offensichtlich zur Homopolymerisation des Styrolderivates. Es entstand ein gelartiges Polymer, welches eine Homogenisierung des Reaktionsgemisches unmöglich machte. Zudem umschloss das Homopolymerisat viele der PS/DVB-Partikel, so dass sie nicht mehr in einen Säulenkörper gepackt und als stationäre Phase verwendet werden konnten. Abbildung 9-54 zeigt Bilder dieser Charge, die unter dem Rasterelektronenmikroskop erhalten wurden. Dabei ist erkennbar, dass das Homopolymerisat eine schwammartige Struktur voller Blasen aufweist und die PS/DVB-Partikel teilweise umschließt. So kann keine Trennsäule mit einem homogenen Packbett hergestellt werden, weswegen auch bei diesem Experiment auf eine Weiterführung verzichtet wurde.

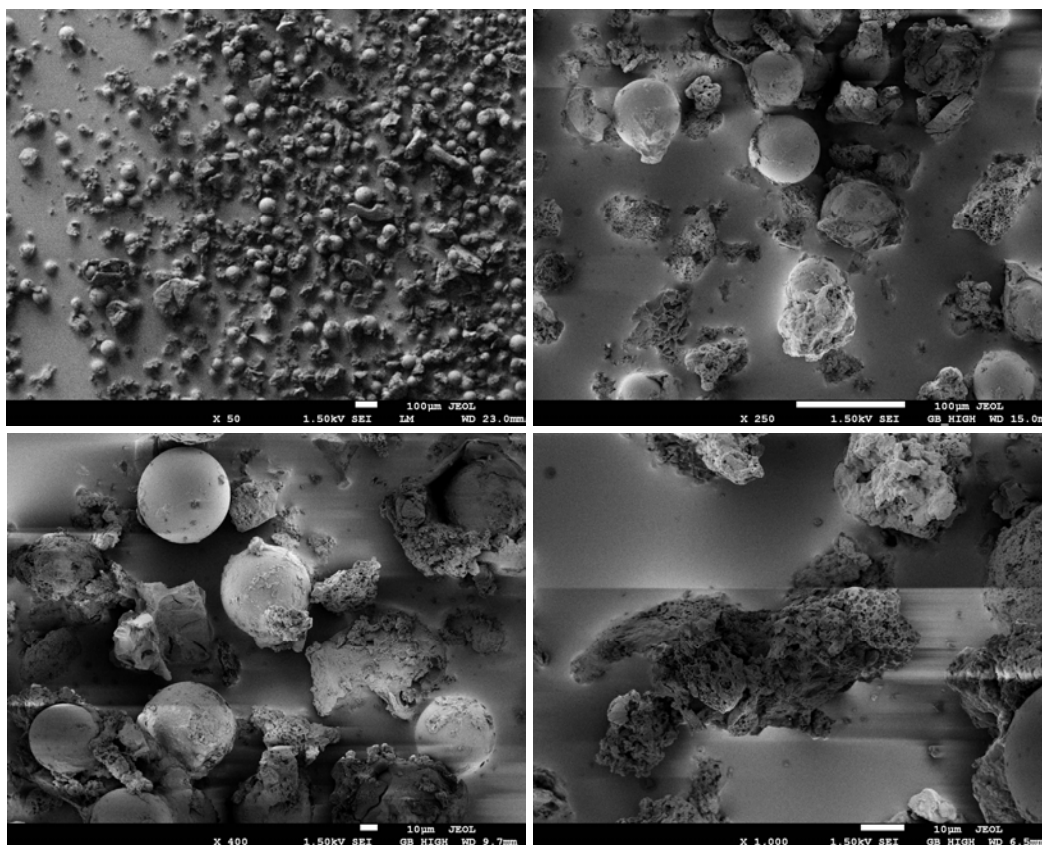


Abbildung 9-54: Aufnahmen von „Bio-Beads® S-X 12“ nach der Fridel-Crafts-Alkylierung mit 4-VBC bei 50facher, 250facher, 400facher und 1.000facher Vergrößerung.

9.2.3. Funktionalisierung von PEEK

Parallel zu den Versuchen, bei welchen „Bio-Beads® S-X 12“ als Modell für das aromatische Grundgerüst von PEEK verwendet wurde, wurden auch zwei Synthesen direkt mit PEEK durchgeführt. Zunächst wurden dafür PEEK-Scheiben verwendet, weil sie ohne größeren Aufwand in ein gerührtes System eingebracht werden konnten. Das wichtigste Experiment wurde jedoch direkt mit PEEK-Säulenkörpern durchgeführt und wird zuletzt beschrieben.

Wittig-Reaktion nach *N. Franchina* und *T. McCarthy*

Wie bereits in Kapitel 3 beschrieben, gibt es nach *N. Franchina* und *T. McCarthy* verschiedene Möglichkeiten, um die in PEEK vorhandene Carbonylgruppe in andere Funktionalitäten zu überführen [100]. Am besten für diese Arbeit geeignet war dabei die *Wittig*-Reaktion, welche direkt zu den benötigten Doppelbindungen führt, ohne dass zusätzliche Funktionalitäten eingeführt werden müssen.

Aufgrund der besseren Durchführbarkeit wurde die Reaktion an PEEK-Scheiben getestet. Die genaue Durchführung wird in Abschnitt 11.6.5 beschrieben.

Da nach der Synthese keine optische Veränderung der PEEK-Oberfläche festgestellt werden konnte, wurden Infrarot-Spektren aufgenommen. Zum Vergleich wurden Spektren von unbehandelten Proben herangezogen. Obwohl sich die Lage der auftretenden Banden der neu entstandenen Doppelbindungen (um 1600 cm^{-1}) von denen der arylischen Ketogruppe (um 1700 cm^{-1}) unterscheiden sollte, konnte im direkten Vergleich der Spektren kein Unterschied festgestellt werden.

N. Franchina und *T. McCarthy* beschreiben nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden einen Umsatz der Ketogruppen von etwa 50%. Dieser Umsatz wurde in der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthese offenbar nicht erreicht. Die Übertragung der Reaktion von PEEK-Filmen auf die PEEK-Scheiben war nicht erfolgreich. Entweder wurden die zugesetzten Edukte in zu geringer Menge zugegeben (die Größe der Film-Proben in der Literaturstelle ist unbekannt) oder es bestanden strukturelle Unterschiede zwischen den Filmen und den Scheiben. Über die Kristallinität des in Scheiben geschnittenen ungetemperten PEEK liegen keine Daten vor.

***Friedel-Crafts*-Alkylierung von PEEK-Säulenkörpern**

Da sich das sphärische Modell-Material aus Abschnitt 9.2.2 auf Grund der Homopolymerisierung von 4-Vinylbenzylchlorid während der Synthese nicht chromatographisch untersuchen ließ, wurde auch eine *Friedel-Crafts*-Alkylierung an zwei PEEK-Säulenkörpern vorgenommen. Wie in Abschnitt 11.6.6 beschrieben, wurden die Säulenkörper, die einen Innendurchmesser von 4 mm und eine Trennstreckenlänge von 100 mm hatten, dazu in ein Schlenkrohr eingebracht und in das Reaktionsgemisch eingetaucht. Für einen ersten Versuch war dies einfacher, als ein System zu entwickeln, bei dem die Komponenten durch den Säulenkörper gepumpt werden.

Abbildung 9-55 zeigt deutlich, dass dort, wo der Säulenkörper in die Reaktionslösung eingetaucht war, eine farbliche Veränderung aufgetreten ist. Der mit „3“ gekennzeichnete Säulenkörper ist gegenüber dem unbehandelten mit der Nummer 2 dunkler gefärbt. In diesen Bereichen fühlte sich die Oberfläche zudem deutlich rauer an als an den unverfärbten Stellen.

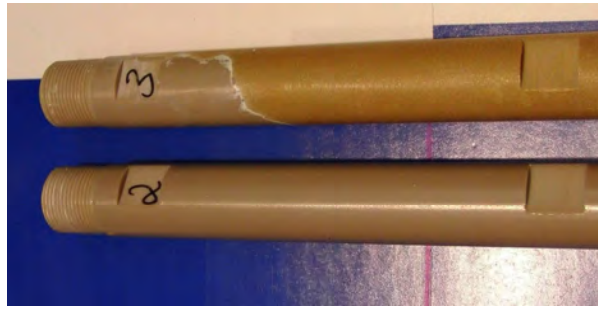


Abbildung 9-55: Vergleich eines unbehandelten PEEK-Säulenkörpers (2) mit einem nach erfolgter Friedel-Crafts-Alkylierung verfärbten (3).

In Abbildung 9-56 ist anhand der Lichtspiegelung zu erkennen, dass die Oberflächenstruktur sich verändert hat. Im Innern des Säulenkörpers konnte diese Rauheit dagegen nicht beobachtet werden.

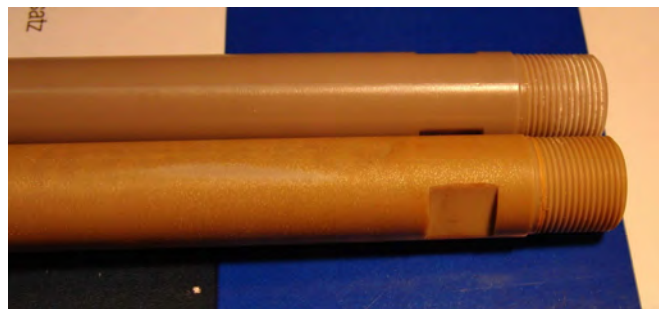


Abbildung 9-56: oben: unbehandelter PEEK-Säulenkörper mit schwach glänzender Oberfläche; unten: PEEK-Säulenkörper mit rauher, matter Oberfläche nach der Friedel-Crafts-Alkylierung.

Da offensichtlich trotz der erneut aufgetretenen Homopolymerisation eine Reaktion auf der PEEK-Oberfläche stattgefunden hatte, wurde im Anschluss an die Alkylierung getestet, ob die Wandanbindung eines Monolithen dadurch möglich ist.

Es wurden zwei Ansätze gewählt, die bei früheren Experimenten dazu geführt hatten, dass die entstandenen Monolithen nach dem Trocknen direkt aus den Säulenkörpern herausgefallen waren. Die Monolithensynthesen wurden jeweils parallel in einem der beiden behandelten sowie in einem unbehandelten Säulenkörpern durchgeführt.

Wie erwartet fielen die erzeugten Monolithen nach dem Trocknen aus den zuvor unbehandelten Säulenkörpern heraus. Auch aus einem der beiden modifizierten Säulenkörper löste sich der Monolith nach dem Trocknen direkt heraus. Dabei handelt es sich um den in Abbildung 9-55 gezeigten, mit „3“ gekennzeichneten Säulenkörper, der sich nicht auf der kompletten Länge verfärbt hatte. In dem optisch am stärksten funktionalisierten Körper blieb der Monolith hingegen stecken. Allerdings bleibt unklar, ob eine teilweise Anbindung stattgefunden hat oder ob sich der Monolith einfach verkeilte, denn in Abb. 9-57 ist erkennbar, dass an den Enden eine Ablösung von der Wand stattgefunden hat.

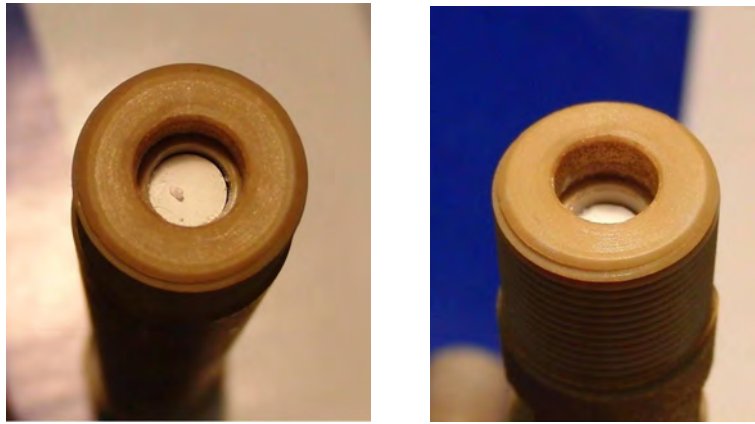


Abbildung 9-57: Erkennbare Wandablösung bei dem Monolithen, der sich nicht mehr aus dem funktionalisierten Säulenkörper entfernen ließ.

Da es während der Synthese wieder zu einem Verdichten der gesamten Phase kam, wird vermutet, dass keine vollständige Durchmischung mehr stattfinden konnte. Daher sind beide Körper auch auf der Außenseite nur teilweise verfärbt und rau. Im Innern der Säulenkörper befand sich ein Pfropf des gelartigen Materials, so dass die Reaktion dort vermutlich schwächer als an der Außenseite stattgefunden hat. Dies stimmt mit der Beobachtung der nicht veränderten Oberflächenbeschaffenheit überein.

Die Reaktionsführung müsste somit weiter angepasst werden, um zu gewährleisten, dass der Säulenkörper auch im Inneren vollständig funktionalisiert werden kann.

9.3. Funktionalisierung eines hergestellten Monolithen

Da ein Monolith nicht wie die sphärischen Phasen in einem gerührten System behandelt werden kann, müssen die Komponenten durch ihn hindurchgepumpt werden, um eine über den Querschnitt und über die Länge gleichmäßige Funktionalisierung gewährleisten zu können. Im Rahmen des Forschungspraktikums von *C. Hempel* wurden einige Versuche unternommen, eine Methode zu entwickeln, nach der die hergestellten PS/DVB-Monolithen funktionalisiert werden konnten. Dafür wurde nicht die bei den sphärischen Phasen angewendete Pfropfpolymerisation ionischer Monomere genutzt, sondern der Einfachheit halber zunächst die direkte Funktionalisierung mit konzentrierter Schwefelsäure, wie sie in der Diplomarbeit von *K. Schabram* beschrieben wird. [13] Da die Schwefelsäure sehr reaktiv ist, kann die Reaktion bei Raumtemperatur und ohne die Zugabe weiterer Komponenten erfolgen. Im Anschluss an die Funktionalisierung muss das Material nur noch mit verschiedenen Waschlösungen behandelt werden. Vorteilhaft ist außerdem, dass während der Synthese eine deutliche Färbung (zunächst dunkelrot, nach der Aufarbeitung hellbraun) anzeigt, ob und in welchem Maße die Reaktion stattgefunden hat.

Der erste Ansatz war, die Schwefelsäure mittels einer Spritze durch den in einem PEEK-Gehäuse befindlichen Monolithen (4 mm x 100 mm) hindurchzudrücken. Da sich jedoch der

PEEK-Säulenkörper gegenüber der konzentrierten Säure als nicht inert erwies, wurde der Versuch zunächst abgebrochen.

Ein zweiter Ansatz war, einen Monolithen (4 mm x 100 mm) ohne Gehäuse direkt in ein dünnes Reagenzglas, das mit der konzentrierten Schwefelsäure gefüllt war, einzutauchen. Da PS/DVB jedoch stark hydrophob ist, kam es nicht zum Eindringen der Säure in das Material. Vielmehr bildete sich ein Luftfilm um den Polymerstab. Daher wurde das Reagenzglas mit der Säure und dem Monolithen in ein Ultraschallbad verbracht. Dort wurde er 10 Minuten lang mit der Schwefelsäure und jeweils 10 Minuten lang mit den verschiedenen Waschlösungen (4 mol/l HCl, bidestilliertes Wasser, Ethanol, 2 mol/l NH₄OH und 1 mol/l HCl) behandelt. Am Ende dieser Prozedur konnte jedoch nur eine sehr schwache farbliche Veränderung am oberen Ende beobachtet werden. Der Monolith (CH_AN20080602A) wurde nach dem Trocknen in einen Säulenkörper überführt, der an beiden Enden verschlossen und in ein chromatographisches System eingebaut wurde. Bei den folgenden Messungen konnte jedoch erwartungsgemäß keinerlei Kationenkapazität beobachtet werden.

Daher wurde in einem dritten Ansatz der Monolith „CH_AN20080728_3“ für längere Zeit im Ultraschallbad mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Nach ca. 150 Minuten konnte eine leichte, rosafarbene Verfärbung am unteren Ende des Monolithen beobachtet werden. Durch die Behandlung mit Ultraschall wurde das Material jedoch angegriffen, so dass der zuvor stabile Monolith in mehrere Stücke zerbrach, als er aus dem Reagenzglas entnommen werden sollte.

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass das nachträgliche Funktionalisieren eines Monolithen keineswegs trivial ist. Da PS/DVB sich im ungerührten System nicht mit wässrigen Reagenzien benetzen lässt, muss eine Methodik, bei der die Komponenten durch den Monolithen hindurchgepumpt werden, verwendet werden. Dies lässt sich für einfache Synthesen wie der mit konzentrierter Schwefelsäure sicherlich umsetzen, sofern inertes Gehäusematerial zur Verfügung steht. Sollen aber, wie bei der für sphärische Partikel beschriebenen Pfropfpolymerisation, mehrere Komponenten in bestimmten Verhältnissen und zeitlich versetzt in das System eingebracht werden, wird die Umsetzung sehr aufwändig.

9.4. Zusammenfassung der Ergebnisse

Das Ziel dieses Projektes war es, monolithische Phasen aus PS/DVB herzustellen, die für einen Einsatz als stationäre Phasen in der Ionenaustauschchromatographie geeignet sind. Dies sollte über zwei mögliche Wege erreicht werden:

Einerseits sollten lange Monolithen hergestellt werden, von denen das mittlere Teilstück entnommen und in ein neues Gehäuse verbracht werden kann. Eine wichtige Voraussetzung hierfür ist die Möglichkeit, das monolithische Material mechanisch bearbeiten zu können. Eine zweite Voraussetzung ist, dass der Monolith nach dem Überführen mit der Wandung des neuen Gehäuses derart dicht abschließt, dass chromatographische Messungen möglich sind.

Andererseits sollte ein Weg entwickelt werden, kleiner dimensionierte monolithische Phasen im Syntheseverlauf kovalent an die Gehäusewand aus PEEK zu binden, um eine dauerhafte Wandanbindung zu erreichen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass zwar keines der beiden Ziele erreicht wurde, jedoch wurden wichtige Vorarbeiten geliefert, auf deren Basis das Projekt fortgesetzt werden kann.

Bezüglich der mechanischen Bearbeitbarkeit wurde getestet, wie sich die Syntheserezeptur auf die Eigenschaften der erhaltenen Phasen auswirkt. Dabei wurde ein starker Einfluss des Quervernetzeranteils sowohl in makroskopischer als auch in mikroskopischer Hinsicht beobachtet. Erwartungsgemäß wirkt er sich vor allem auf die Stabilität der hergestellten Phasen aus. Anteile von weniger als 75% bezogen auf die als Standard definierte Synthese sind nicht empfehlenswert, da es sonst leicht zum Zerschneiden der Monolithen kommen kann.

Wenn sich viel Quervernetzer im System befindet, entstehen letztlich größere Basiseinheiten, da gebildete Partikel nach dem Sedimentieren vermehrt zusammenwachsen. Inwiefern sich dies beispielsweise auf die spezifische Oberfläche auswirkt, muss noch untersucht werden.

Bei einer Fortsetzung des Projektes sollte außerdem auf jeden Fall Untersuchungen geeigneter Monolithen mittels inverser Größenausschlusschromatographie stattfinden, um den Einfluss der verwendeten Porogene besser differenzieren zu können. Dies ist im Rahmen der vorliegenden Arbeit noch nicht geschehen. Sicher ist, dass die Verwendung von Benzylalkohol als Porogen zu einer gelporösen Struktur führt, während die Kombination von 1-Decanol mit *n*-Hexan, Tetrahydrofuran oder Toluol makroporöse Strukturen erzeugt.

Außerdem scheinen Monolithen, bei deren Synthese Toluol oder THF verwendet wurden, stabiler zu sein, als mit *n*-Hexan hergestellte.

Ein interessantes Ergebnis ist, dass neben der verwendeten Rezeptur auch die Wahl des Gehäuses einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf das Syntheseprodukt hat. Dabei spielt einerseits das Gehäusematerial eine Rolle, andererseits die Dimension. So wurde beobachtet, dass Monolithen, welche in Stahlgehäusen synthetisiert wurden, sich nur schwer wieder aus diesen entfernen ließen, während sie aus PEEK-Gehäusen teilweise einfach herausfielen.

Die Dimension der Gehäuse wirkt sich beispielsweise auf die Homogenität entlang der Längsachse aus. Allerdings war der beobachtete Effekt nicht so stark, wie erwartet, so dass davon ausgegangen werden kann, dass sich aus einem 250 mm langen Monolithen durch Zerschneiden Teilstücke mit ähnlichen Eigenschaften gewinnen lassen könnten.

Das Gehäuse kann außerdem Einfluss auf die mikroskopische Struktur nehmen, da der Syntheseablauf im kapillaren Maßstab sich offenbar von dem in Säulenkörpern unterscheidet. Dies muss bei der möglichen Übertragung von kapillaren auf groß dimensionierte Systeme (oder umgekehrt) beachtet werden.

Parallel zu den synthesebezogenen Untersuchungen wurden Experimente zum Einpassen der Monolithen in neue Gehäuse und zur kovalenten Wandanbindung durchgeführt. Dabei ergab sich, dass ein passgenaues Aufschrumpfen von PEEK-Gehäusen nur schwer möglich ist, da sich nicht nur das Gehäuse, sondern auch die Struktur des Monolithen unter Wärmeeinfluss verändert. Eine genaue Abstimmung von Temperatur und Temperierdauer wären nötig,

um einerseits die Maße des PEEK-Körpers ausreichend anzupassen und andererseits den Monolithen nicht zu verändern. Hinzu kommt das Problem, dass auch Zubehörteile wie Schraubkappen, Fritten und Stopfen an die neue Größe des Säulenkörpers angepasst beziehungsweise mit geeigneten Adaptern versehen werden müssten.

Vielversprechender ist dagegen der Ansatz einer chemischen Wandaanbindung. Das Einführen von Doppelbindungen über eine *Friedel-Crafts*-Alkylierung scheint dabei der beste Weg zu sein. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass PEEK durch die gewählten Synthesebedingungen modifiziert werden kann. Allerdings muss die Homopolymerisation des gewählten vinyllischen Monomers verhindert werden. Dies kann beispielsweise durch eine Syntheseführung bei verminderter Temperatur erfolgen. Alternativ müsste weiter an der Entwicklung von mehrfach halogenierten Edukten gearbeitet werden, bei denen eine Doppelbindung durch eine im Anschluss an die *Friedel-Crafts*-Alkylierung folgende Eliminierung gebildet werden kann.

Wichtig ist auch, eine Methodik zu entwickeln, bei der nur das Innere der Gehäuse funktionalisiert wird, um die Synthesen praktikabel zu gestalten. Eine Steuerung über eine Kolbenpumpe oder eine Dosiereinheit wäre hier ein möglicher Ansatz.

Gleiches gilt für eine nachträgliche Funktionalisierung der PS/DVB-Monolithen. Da das Material stark hydrophob ist, findet beispielsweise keine Reaktion statt, wenn der Monolith aus dem Gehäuse entfernt und in das wässrige Reaktionsgemisch getaucht wird. Ein Durchpumpen der Komponenten durch die Probe würde einerseits dazu führen, dass das Reaktionsgemisch überhaupt mit der Oberfläche in Kontakt treten kann. Andererseits würde die Funktionalisierung so relativ homogen ausfallen, da das Material komplett durchdrungen würde.

10. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der Synthese von Trägermaterialien für die Ionenaustauschchromatographie, die aus einem Copolymerisat von Styrol und Divinylbenzol bestehen. Betrachtet werden sollte der Einfluss der Morphologie und insbesondere der Einfluss der Teilchengröße dieser Träger auf die Effizienz von aus ihnen hergestellten stationären Phasen. Es wurden dabei zwei grundverschiedene Typen an stationären Phasen erzeugt: sphärische und monolithische.

Während bei den sphärischen Phasen die Variation des Partikeldurchmessers der eigentliche Kernaspekt war, bestand die Aufgabe bezüglich der monolithischen Phasen einerseits in der Entwicklung von Phasen, welche sich gut mechanisch bearbeiten lassen, und andererseits in der Wandanbindung der monolithischen Phasen an ein PEEK-Gehäuse.

Der Arbeitsschwerpunkt lag eindeutig auf den sphärischen Materialien.

- **Monolithe**

Im Bereich der monolithischen Phasen wurden der Synthese- und der Wandanbindungsaspekt parallel bearbeitet. Um geeignete monolithische Phasen zu erhalten, wurde, ausgehend von einer zuvor festgelegten Standardsynthese, neben den verwendeten Porogenen (1-Decanol, 1-Dodecanol, *n*-Hexan, Tetrahydrofuran und Toluol) und deren Anteil vor allem der Anteil des Quervernetzers DVB variiert. Die so hergestellten Phasen waren jedoch entweder spröde oder instabil und erfüllten somit den gestellten Anspruch nicht. Durch die verschiedenen Syntheseansätze konnten jedoch Einsichten in die Steuerung bestimmter Eigenschaften genommen werden, was für eine Weiterführung des Projektes wichtig ist.

Vor allem Variationen des Quervernetzeranteils wirken sich demnach auf die makroskopischen sowie die mikroskopischen Eigenschaften der Monolithen aus:

Wenn zu wenig DVB in das System eingebracht wurde, konnte beobachtet werden, dass die hergestellten Monolithen instabil waren. Das entspricht auch den Beobachtungen, die bei der Synthese von sphärischen Partikeln gemacht worden sind.

Unter dem Rasterelektronenmikroskop wurde festgestellt, dass es zur Bildung größerer Basiseinheiten kam, wenn sich viel Quervernetzer im System befand. Da nur relativ wenige Proben so charakterisiert wurden, kann allerdings bezüglich der Synthesezusammensetzung noch keine genauere Systematik erstellt werden.

Ergänzend zum Einfluss der Synthese-Edukte wurde auch der Einfluss des verwendeten Gehäusetyps sowie der Gehäusedimension betrachtet. Dabei fiel auf, dass teilweise deutliche strukturelle Unterschiede auftraten, wenn derselbe Syntheseansatz parallel in einem Säulenkörper und in einer Kapillare polymerisiert wurde. Dies liegt vermutlich einerseits an der unterschiedlichen Temperierungsdauer des Gehäuseinhaltes und andererseits an der Gesamtmasse der sich bildenden Basiseinheiten.

Bei sehr langen Gehäusen kam es teilweise zu einer Verdichtung im unteren Abschnitt, was beachtet werden muss, falls ein Monolith nach der Synthese in mehrere Stücke zerteilt werden soll.

Auch das Material, aus welchem das Gehäuse hergestellt ist, kann einen Einfluss auf die Synthese haben. So wurde festgestellt, dass Monolithen, die in Stahlgehäusen synthetisiert worden waren, sich nicht oder nur unter vermehrtem Druck aus diesen lösen ließen. Zwar kam es auch bei PEEK-Gehäusen gleicher Größe zu diesem Feststecken, jedoch konnten die meisten Monolithen relativ leicht aus diesem Gehäusotyp entfernt werden und fielen teilweise von alleine aus dem Säulenkörper heraus. Wahrscheinlich ist, wie *X. Huang et al.* es beschreiben [136], die Oberfläche der Metall-Gehäuse rauer, so dass sich der darin synthetisierte Monolith nicht ohne einen erheblichen Kraftaufwand verschieben lässt.

Dass ein Einfluss des Gehäuses, in dem die Polymerisation stattfindet, auf die Struktur des Monolithen beobachtet werden kann, ist ein wichtiger Aspekt, der bei zukünftigen Projekten berücksichtigt werden muss. Hierbei verdeutlicht sich noch einmal, wie schwierig sich Monolithen und sphärische Phasen miteinander vergleichen lassen und wie unterschiedlich ihre Handhabung ist. Daher ist die Übertragung bereits etablierter Methoden, sei es die Funktionalisierung oder die Messtechnik und -methodik, von sphärischen Phasen auf monolithische nicht direkt möglich.

Dies wurde auch festgestellt, als einige monolithische Proben funktionalisiert werden sollten. Schon der einfache Ansatz, eine Sulfonierung mit konzentrierter Schwefelsäure durchzuführen, gelang nicht, weil sich das hydrophobe Material durch Eintauchen nicht mit der Säure benetzen ließ und ein Durchpumpen insofern nicht möglich war, als dass das verwendete Gehäusematerial gegenüber der Säure nicht inert war.

Im zweiten Teil der Monolithen-Thematik stand das lückenlose Abschließen des Monolithen an der Gehäusewand im Vordergrund. Nachdem sich ein Anpassen von Monolith und Gehäuse durch Tempern als unpraktikable Strategie erwiesen hatte, wurden chemische Lösungsansätze gesucht, um den Monolithen fest an die Gehäusewand zu binden. Hierbei zeigte sich, dass eine Funktionalisierung der Gehäusewand zur Generierung von Anbindungsmöglichkeiten für die monolithische Phase theoretisch zwar einfach erschien, sich in der Praxis jedoch als schwierig durchführbar erwies. Dies lag vor allem an der bereits zuvor beschriebenen Problematik, dass für die Reaktion an einem Festkörper völlig andere Bedingungen vorliegen als wenn verschiedene lösliche oder suspendierbare Einzelkomponenten in ein gerührtes System eingebracht werden.

Um solche Probleme zu vermeiden, wurde deshalb im Rahmen der vorliegenden Arbeit einerseits auf ein sphärisches Modell-Material und andererseits auf einfachste technische Durchführungen, die allerdings mit einem erhöhten Bedarf an Chemikalien einhergingen, ausgewichen. So konnte schließlich gezeigt werden, dass ein Säulenkörper aus PEEK mittels einer *Friedel-Crafts*-Alkylierung mit 4-Vinylbenzylchlorid funktionalisiert werden kann. Wie viele funktionelle Gruppen jedoch nötig sind, damit später eine ausreichend feste Wandanbindung des Monolithen stattfinden kann, ist noch unklar, da vor allem die Außenseite des behandelten Säulenkörpers mit den Reagenzien reagiert hatte.

Für eine Weiterführung des Projektes ergeben sich drei Schwerpunkte:

Zunächst sollten weitergehende Untersuchungen erfolgen, in wiefern sich bestimmte Eigenschaften der monolithischen Phasen durch die Synthesebedingungen steuern lassen.

Dabei ist sowohl der Einfluss der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches als auch der des verwendeten Gehäuses zu bewerten.

Neben einer Charakterisierung der mikroskopischen Struktur, wie sie teilweise schon im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgt ist, wäre besonders die Charakterisierung der Porosität in Abhängigkeit der Syntheseparameter von Interesse. Dabei würde vor allem der Einfluss der verwendeten Porogene deutlicher werden als es durch eine rein optische Charakterisierung möglich ist. Um einen Vergleich zu den partikulären Phasen ziehen zu können, sollte diese Untersuchung mittels inverser Größenausschlusschromatographie erfolgen. Dazu müssten die Monolithen jedoch dicht mit der Gehäusewandung abschließen. Alternativ könnten die Monolithen auch in trockener Form, beispielsweise mit der BET-Methode, untersucht werden, wodurch zumindest ein Vergleich der Proben untereinander sowie mit den in Literaturstellen angegebenen Porositäten möglich wäre.

Ein weiterer entscheidender Aspekt für zukünftige Arbeiten ist die Entwicklung einer geeigneten Methodik, um die stabförmigen Monolithen auf praktikable, reproduzierbare und ökonomische Art und Weise funktionalisieren zu können. Vor allem bei Funktionalisierungsreaktionen, die in mehreren Schritten oder über mehrere Synthesestufen ablaufen sollen, können Reaktionsvorschriften, welche aus gerührten Systemen mit Flüssigkeiten oder Suspensionen stammen, nicht direkt übertragen werden. Dies gilt auch für den dritten Teil, die Entwicklung von Methoden zur gezielten Funktionalisierung der Innenwand von PEEK-Gehäusen, an welche die Monolithen chemisch angebunden werden sollen.

Vorteilhaft für beide Fragestellungen würden sich Durchfluss-Techniken erweisen:

Die monolithischen Phasen würden so gleichmäßiger mit den Reagenzien benetzt werden als es beim einfachen Eintauchen in das Reaktionsgemisch der Fall wäre und abreagierte Edukte würden kontinuierlich ausgetauscht werden. Bei den PEEK-Gehäusen würde eine Reaktion nur im Innern stattfinden, so dass einerseits der Bedarf an Reagenzien vermindert würde, andererseits würde so vermieden werden, dass sich die äußere Struktur des Gehäuses verändert, was beispielsweise dazu führen könnte, dass die zum Verschließen benötigten Schraubverschlüsse und Fritten nicht mehr passgenau wären.

Ein Durchpumpen des Reaktionsgemisches könnte beispielsweise über eine Kolbenspritze zeitlich gesteuert werden. Bei der Verwendung anderer Dosiereinheiten, wie z.B. aus der „Dosino“-Serie der Metrohm AG (Herisau, Schweiz), könnte der Fluss auch kreisförmig geschaltet werden, so dass ein geringerer Bedarf an Reagenzien entstünde.

Neben der technischen Umsetzung wäre hierbei auch die Wahl geeigneter Edukte und die Syntheseführung wichtig. Entstehen beispielsweise gasförmige Nebenprodukte oder kommt es zur Homopolymerisation einer der eingesetzten Komponenten, würde der gleichmäßige Fluss gestört werden oder gar zum Erliegen kommen.

Daher sollte beispielsweise für den vielversprechenden Ansatz, Doppelbindungen mittels einer *Friedel-Crafts*-Alkylierung an die PEEK-Wandung einzuführen, zunächst weitere Experimente zur Syntheseoptimierung durchgeführt werden, bevor die Durchfluss-Technik zum Einsatz kommt. Um die Homopolymerisierung des eingesetzten vinylichen Eduktes zu vermeiden, sollte ein Ansatz das durchgängige Kühlen der Edukte sowie des

Reaktionsgemisches während des kompletten Syntheseverlaufes sein. Zusätzlich sollte die Zugabe von 4-Vinylbenzylchlorid noch langsamer erfolgen.

Als Alternative hierzu bietet sich der Einsatz dihalogenierter Edukte an, bei denen keine Homopolymerisation als Nebenreaktion auftreten kann. Allerdings müsste hier im Anschluss an die Alkylierung ein weiterer Syntheseschritt folgen, bei dem durch eine Eliminierungsreaktion die benötigten Doppelbindungen erzeugt werden.

• Sphärische Phasen

Der Hauptteil der vorliegenden Arbeit bestand aus der Herstellung und Charakterisierung der sphärischen Phasen. Dabei war besonders von Interesse, ob eine Variation der Partikeldurchmesser sich positiv auf die Trennleistung von aus den Materialien gepackten Trennsäulen auswirken würde.

Der größte Teilaspekt war somit die Synthese von sphärischen Phasen mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern im Bereich von ca. 2 μm bis 5 μm . Um diese zu erzeugen, wurde daher der als Standardsynthese festgelegte, von *S. Schütze* beschriebene Syntheseverlauf des *Ugelstad*-Verfahrens auf verschiedene Weisen variiert [5, 128]:

Die Menge an organischer Phase, mit der die eingesetzten Saatlatexpartikel gequollen wurden, wurde direkt und indirekt variiert und es wurden Saatlatices mit verschiedenen Partikeldurchmessern als Synthese-Edukte verwendet. Mit allen drei Strategien konnten die Partikeldurchmesser der hergestellten Polymerphasen beeinflusst werden. Allerdings geschah dies in unterschiedlichem Maße und führte zu unterschiedlichen Produkten, wie es im Folgenden erläutert wird.

Die direkte Variation der Menge an organischer Phase geschah durch Reduktion des zugegebenen Anteils des Gemisches aus dem Quervernetzer DVB und dem Verdünner Toluol. Ausgehend von der experimentell ermittelten Volumenänderung vom eingesetzten Saatlatex zum voll gequollenen PS/DVB-Partikel wurde berechnet, welchen Einfluss die Verminderung des Anteils an organischer Phase auf die Partikeldurchmesser der PS/DVB-Teilchen hat. Die berechneten Daten wurden gut durch die bei den durchgeführten Synthesen erhaltenen Ergebnisse bestätigt, so dass sie als Grundlage für gezielte Synthesevariationen dienen können.

Allerdings konnte die Menge an organischer Phase nicht beliebig reduziert werden, da instabile Partikel erhalten wurden, wenn sich zu wenig Quervernetzer im System befand.

Indirekt wurde die aufgenommene Menge an organischer Phase dadurch variiert, dass dem System unterschiedliche Mengen an Saatlatex zugeführt wurden. Auch dieser Ansatz führte dazu, dass die Partikeldurchmesser der resultierenden PS/DVB-Chargen gegenüber der Standardsynthese vermindert wurden. Gegenüber den anderen beiden Strategien hatte die Zugabe einer höheren Saatlatexmenge bei den bisher durchgeführten Experimenten allerdings den am schwächsten ausgeprägten Einfluss auf die Partikelgröße.

Beachtet werden muss auch bei dieser Synthesestrategie das Auftreten instabiler Partikel, wenn der große Saatlatexüberschuss dazu führte, dass zu wenig Quervernetzer in die einzelnen Partikel aufgenommen werden kann. Da mit den meisten Latices nur zwei Ansätze

durchgeführt wurden - einer mit der normalen Menge und einer mit der anderthalbfachen bis doppelten Menge - kann noch keine klare Aussage dazu getroffen werden, wie stark die Saatlatexmenge geändert werden kann, ohne dass die Partikel instabil werden.

Am effektivsten ließ sich die Partikelgröße über den Durchmesser des eingesetzten Saatlatex steuern. Dabei wurden ausnahmslos stabile Partikeln erhalten, da die Saatlatexpartikel hier maximal mit organischer Phase gequollen werden, wie es auch bei der Standardsynthese der Fall ist. Da eine lineare Korrelation zwischen dem Durchmesser der Saatlatexpartikel und dem der PS/DVB-Partikel beobachtet wurde, ist es mit dieser Methode möglich, den Durchmesser der resultierenden PS/DVB-Partikel schon vor Beginn der Synthese relativ genau abzuschätzen, ohne dass eine vom verwendeten Saatlatex ausgehende individuelle Berechnung erfolgen muss, wie es bei der Variation der Menge an organischer Phase nötig ist.

Zusätzlich wurden Experimente durchgeführt, bei denen neben dem Durchmesser der Saatlatexpartikel auch die zugegebene Menge an Saatlatex variiert wurde. So konnte schließlich auch die mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 1,71 µm kleinste PS/DVB-Charge erzeugt werden.

Für die Charakterisierung der Materialbeschaffenheit erwies sich die parallel zur Synthese stattfindende Beurteilung unter dem Lichtmikroskop als besonders wichtig, da hierdurch ein Eingreifen mit dem Ziel verbesserter Syntheseprodukte möglich war. Aufnahmen, welche unter dem Rasterelektronenmikroskop entstanden, lieferten die Grundlage für die Beurteilung der jeweiligen Chargenqualität dieser Produkte. Neben dem mittleren Partikeldurchmesser konnte so auch die Größenverteilung ermittelt werden. Außerdem wurde ersichtlich, welche Form die Partikel hatten, wie ihre Oberfläche beschaffen war, ob Beschädigungen vorlagen oder ob während der Synthese Sekundärpartikel entstanden waren.

Parallel zu dieser optischen Beurteilung fanden erste chromatographische Untersuchungen mittels inverser Größenausschlusschromatographie statt, um die porösen Eigenschaften der einzelnen Polymerchargen zu erfassen. Diese sind für die Eignung der Materialien als stationäre Phasen von großer Bedeutung und beeinflussen besonders bei den mit Austauschfunktionen versehenen Phasen auch die ablaufenden chromatographischen Prozesse.

Obwohl das genutzte Verfahren nach *I. Halász et al.* nicht frei von Fehlern ist, hat es sich als sehr gut geeignet erwiesen, um die porösen Eigenschaften der hergestellten Polymerchargen untersuchen und sie miteinander vergleichen zu können [5, 138, 139]. Dabei wurde festgestellt, dass die Porosität von der gewählten Synthesestrategie beeinflusst wurde:

Beispielsweise ist der mittlere Porendurchmesser von der Menge an organischer Phase abhängig. Auch auf die Porengrößenverteilung ist ein Einfluss erkennbar. Besonders im meso- und makroporösen Bereich treten hierbei Unterschiede auf. Der mikroporöse Bereich hingegen ändert sich kaum. Diese Ergebnisse stimmen mit der Beobachtung überein, dass beim Zusatz von nur 10% organischer Phase und ebenso beim Zusatz von 400% Saatlatex die Oberflächen der Partikel unter dem Rasterelektronenmikroskop sehr glatt erscheinen – eine meso- oder makroporöse Struktur bildet sich somit erst ab einer gewissen Menge an aufgenommener organischer Phase aus.

Stärker als der zugegebene Anteil an organischer Phase wirkt sich jedoch das Verwenden unterschiedlicher Saatlatices aus. Hierbei sind Veränderungen über den gesamten porösen Bereich zu beobachten. Dass zeigt, dass die im Saatlatex vorhandenen Polystyrolketten sich an der Porenbildung beteiligen, wie *J. Seidl et al.* sowie *W. Sederel* und *G. De Jong* es auch als „*porous by macromolecular material*“ beschreiben [115, 116].

Aufgrund der wenigen Synthesen und Synthesevariationen, die mit den einzelnen Saatlatices durchgeführt wurden, und weil eine Feincharakterisierung der Kettenlängenverteilung in den verwendeten Saatlatices bisher nicht vorgenommen werden konnte, sind tiefer gehende Aussagen über die Beeinflussung der Porosität noch nicht möglich.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das *Ugelstad*-Verfahren viele Möglichkeiten bietet, die Standardsynthese so zu verändern, dass PS/DVB-Partikel in einem breiten Größenbereich erzeugt werden können. Im Rahmen dieser Arbeit konnten somit erfolgreich PS/DVB-Chargen, welche von ihrer Qualität her zum Einsatz als stationäre Phasen geeignet waren, mit Partikeldurchmessern im Bereich von 1,7 μm bis 5,3 μm erzeugt werden. Das entspricht der in Kapitel 1 beschriebenen Zielvorgabe. Die meisten Chargen zeigten außerdem, sofern Partikelbruchstücke und Sekundärpartikel nicht berücksichtigt wurden, eine zufriedenstellende Korngrößenverteilung. Neben einigen Chargen, deren Qualität so schlecht war, dass sie nicht chromatographisch untersucht werden konnten, wurde also eine Vielzahl von qualitativ guten PS/DVB-Chargen erzeugt.

Ein Nebenaspekt der Forschungsarbeit war die Synthese der zur Herstellung der sphärischen Phasen benötigten Saatlatices. Da auch hier die Partikeldurchmesser variiert werden sollten, konnte nicht nur auf die von *S. Schütze* entwickelte Standardsynthese nach dem *Goodwin*-Verfahren zurückgegriffen werden [5]. Ausgehend von empirisch entwickelten Ergebnissen von *J. Goodwin et al.* wurden während der verschiedenen Synthesen die Ionenstärke, die Menge an Radikalstarter sowie die Polymerisationstemperatur einzeln oder in Kombination miteinander variiert [133]. So konnten erfolgreich quasi monodisperse Saatlatices über einen Größenbereich von 0,5 μm bis 1,3 μm erzeugt werden. Dabei wurde beobachtet, dass sich die Partikeldurchmesser durch die Anwendung der verwendeten Formel zwar nicht exakt vorherbestimmen lassen, jedoch kann eine grobe Abschätzung vorgenommen werden.

Die wichtigsten Methoden zum Charakterisieren der einzelnen Saatlatexchargen waren die Untersuchung unter dem Rasterelektronenmikroskop, die Bestimmung der Quellfähigkeit und die Untersuchung mittels Größenausschlusschromatographie. Mit der zuletzt genannten Methode wird die Verteilung der Längen der in den Latices enthaltenen Polystyrolketten untersucht. Dadurch kann ein neuer Saatlatex auf seine Einsatzfähigkeit im *Ugelstad*-Verfahren hin überprüft werden, indem die erhaltene Kettenlängenverteilung mit der eines bereits etablierten Latex verglichen wird.

Schwieriger als die Herstellung der PS/DVB-Chargen erwies sich insgesamt die Weiterverarbeitung zu stationären Phasen in Form von Packungsbetten. Da im Gegensatz zur inversen SEC das Augenmerk bei der weiteren chromatographischen Charakterisierung auf der Leistungsfähigkeit der Trennsäulen lag, erfolgte vor der Untersuchung der noch nicht

funktionalisierten Phasen mittels RP-HPLC zunächst im Rahmen eines Forschungspraktikums die Entwicklung einer Methode zum Packen dichter Säulenbetten. Für Chargen, die Partikeldurchmesser von ca. 3,5 μm und mehr aufwiesen, konnten unter Verwendung von Ultraschall gute Packungsbetten erzeugt werden. Die Säulen, welche mit kleineren Partikeln gefüllt wurden, zeigten jedoch keine zufrieden stellenden Effizienzen.

Die Trennsäulen wurden bei verschiedenen Flussraten untersucht, wobei *n*-Propylbenzol als Analyt diente. Als Maß für die Packungsgüte wurde die reduzierte Bodenhöhe betrachtet. Dabei zeigte sich einerseits, dass die real erreichten Werte noch nicht dem theoretisch erreichbaren Optimum von 2 entsprachen; andererseits wurde aber beobachtet, dass Trennsäulen mit ähnlichen Werten dem erwarteten Trend entsprachen, nach dem die Effizienz mit abnehmendem Partikeldurchmesser der stationären Phase zunimmt.

Eine weitere wichtige Erkenntnis der Untersuchung mittels RP-HPLC war, dass die durch die vorgenommenen Variationen bei der Partikelsynthese entstandenen Unterschiede in der Porosität der einzelnen Chargen nicht mit der jeweiligen Trenneffizienz in Korrelation gebracht werden konnten, so dass trotz der beobachteten Unterschiede eine gute Vergleichbarkeit gegeben war.

Die übergeordnete Fragestellung der vorliegenden Arbeit war die Einsatzfähigkeit der hergestellten Phasen in der Ionenaustauschchromatographie. Daher fand neben der chromatographischen Charakterisierung der nicht funktionalisierten Materialien auch die Untersuchung einiger der hergestellten PS/DVB-Chargen statt, nachdem sie mit dem Anionenaustauscher VB-DEMA umgesetzt worden waren. Dabei wurde darauf geachtet, Trennsäulen mit ähnlichen Austauschkapazitäten zu erzeugen, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Erste Messreihen ergaben, dass sich auch hier die Herstellung qualitativ hochwertiger Packungsbetten als problematisch erwies, so dass verschiedene Experimente zur Verbesserung der Säulenpackung unternommen wurden. Die final untersuchten Trennsäulen wurden nach einem Verfahren gepackt, welches an von *M. Mock* getätigte vergleichende Untersuchungen angelehnt war.

Die Trennsäulen wurden auf zwei verschiedenen chromatographischen Systemen untersucht, da der eingebaute Suppressor auf dem zuerst verwendeten System zu einer deutlichen Verbreiterung der Analytenpeaks führte. Auf diesem System wurde daher Sulfat als spät eluierender Analyt zum Vergleich zwischen den Trennsäulen herangezogen. Auf dem zweiten System, welches einen UV-Detektor besaß, wurde hingegen Iodat als Analyt verwendet, da hierdurch sehr symmetrische Peaks erhalten wurden.

Die Untersuchungen ergaben, dass eine übergeordnete Korrelation zwischen Partikeldurchmesser und effektiver Bodenhöhe dann beobachtet wird, wenn viele Phasen miteinander verglichen werden. Beim Vergleich einzelner Materialien miteinander kommt es hingegen teilweise zu Abweichungen von diesem Trend. Daher wurden wieder die reduzierten effektiven Bodenhöhen in den Vergleich mit aufgenommen. Zwar konnte auch in diesen Messreihen der angestrebte Wert von 2 nicht erreicht werden, jedoch wurde der erwartete Trend für Phasen mit ähnlichen Werten der reduzierten effektiven Bodenhöhe bestätigt.

Neben der Anordnung der Partikel im Packungsbett spielt bei ionenaustauschchromatographischen Prozessen auch die Anordnung der funktionellen Gruppen auf bzw. in dem eingesetzten Trägermaterial eine wichtige Rolle. So wurde beobachtet, dass zwar wiederum keine direkte Korrelation zwischen der gefundenen Porosität und den Bodenhöhen besteht, dennoch konnte *J. Windhaus* stationäre Phasen mit deutlich niedrigeren reduzierten Bodenhöhen erzeugen, indem sie einige der untersuchten Trägermaterialien sulfonierte und mit aminierten Latexpartikeln belegte [143]. Da die Latexpartikel selbst keine makroporöse Oberfläche haben und durch ihre Größe nicht tief in die Poren des Trägermaterials eindringen können, wird eine insgesamt gleichmäßigere Anordnung der für die Analyten zugänglichen funktionellen Gruppen erreicht. Beispielsweise ist die Zahl der für den Analyten erreichbaren Austauscherfunktionen nun durch die Belegung mit den Latexpartikeln unabhängig von der spezifischen Oberfläche des verwendeten PS/DVB-Partikels. Außerdem wird der Massentransport verbessert, weil die Analyten nicht in tiefe Poren eindringen müssen, um die funktionellen Gruppen zu erreichen. Solche Poren in der Oberfläche des Materials führen dazu, dass der Massentransport verzögert abläuft und somit die an sich positiven Auswirkungen bei der Verwendung von Partikeln mit kleineren Durchmessern nicht voll ausgeschöpft werden können.

Für zukünftige Arbeiten, die sich mit der Variation der Partikeldurchmesser von sphärischen PS/DVB-Phasen beschäftigen, gibt es eine Reihe interessanter Aspekte, die beachtet beziehungsweise untersucht werden sollten:

Da sich der Einsatz verschiedener Saatlatices als effektivste und am besten vorhersagbare Strategie zur Beeinflussung der Partikeldurchmesser erwiesen hat, sollten einerseits weitere Untersuchungen zur Saatlatexsynthese an sich und andererseits solche bezüglich der Korrelation der Eigenschaften der verwendeten Saatlatices mit denen der daraus hergestellten PS/DVB-Chargen erfolgen.

Weitere Synthesevariationen und vor allem die Wiederholung der bereits durchgeführten Synthesen könnten dazu dienen, eine Systematik zu finden, mit deren Hilfe die resultierenden Partikeldurchmesser bei der Saatlatexsynthese genauer eingestellt werden können. Außerdem könnte so besser beurteilt werden, ob bestimmte Parametervariationen beziehungsweise deren Kombination dazu führen, dass minderqualitative Saatlatices entstehen, wie es bei einigen der durchgeführten Synthesen der Fall gewesen ist, oder ob die Ursachen dafür eher in der Durchführung zu suchen sind.

Das Beispiel des Saatlatices „S260401-3“ verdeutlicht, wie wichtig die Charakterisierung mittels Größenausschlusschromatographie sein kann, um die generelle Eignung eines Saatlatex zur PS/DVB-Synthese abschätzen zu können. Um weiterhin den Einfluss der verwendeten Saatlatices beispielsweise auf die Porosität der PS/DVB-Partikel näher ergründen zu können, wäre es wichtig, eine geeignete Trennsäule zu finden, auf der eine Feincharakterisierung der Kettenlängenverteilungen der einzelnen Saatlatexchargen besser möglich ist als es mit den beiden bisher verwendeten Phasen der Fall gewesen ist.

Auch bezüglich der Variationen der auf dem *Ugelstad*-Verfahren basierenden PS/DVB-Synthesen besteht weiterer Forschungsbedarf. Während die Synthesestrategie, während der

Synthesen eine erhöhte Menge an Saatlatex einzusetzen, um den Partikeldurchmesser der hergestellten PS/DVB-Partikel zu reduzieren, schon mit mehreren Saatlatices erfolgreich getestet wurde, wurden bisher nur für zwei Saatlatices Synthesen mit variabler Menge an organischer Phase durchgeführt. Besonders die Kombination aus der Verwendung von Saatlatices mit kleinen Partikeldurchmessern und der Reduzierung des Anteils an organischer Phase scheinen vielversprechend, um stabile PS/DVB-Partikel mit Durchmessern unter 5 μm zu erzeugen.

Da es sowohl durch die Variation des zugesetzten Anteils an organischer Phase als auch durch die Variation des zugesetzten Anteils an Saatlatex möglich ist, aus jeweils nur einem einzigen Saatlatex verschiedene PS/DVB-Chargen mit unterschiedlich großen Partikeln zu erzeugen, sollten auch hier weitere Experimente erfolgen. Interessant wäre dabei zum Einen die Untersuchung der Verfahrensgrenzen, also in wie weit der Anteil an organischer Phase reduziert beziehungsweise der Anteil an Saatlatex erhöht werden kann, ohne dass die erzeugten PS/DVB-Partikel instabil werden. Andererseits wäre ein Vergleich verschiedener Saatlatices interessant, da die bisherigen Ergebnisse darauf schließen lassen, dass der Einfluss der beiden Synthesestrategien unterschiedlich stark ausfällt, wenn verschiedene Saatlatices verwendet werden. Ob diese beobachteten Unterschiede nur zwischen Latices auftreten, die auf unterschiedliche Weise hergestellt wurden, oder ob es sich dabei um ein ähnlich individuelles Phänomen wie die Quellfähigkeit handelt, könnte durch systematische Untersuchungen gezeigt werden.

Ein im Rahmen der vorliegenden Arbeit bisher nicht beachteter Aspekt ist, dass weder die Menge an Vorquellemulsion noch die Menge an zugegebenen Hilfsstoffen, also vor allem an Emulgator, an die Synthesevariationen angepasst worden sind. Vor allem, wenn gegenüber der Standardsynthese starke Veränderungen vorgenommen werden, könnte eine Anpassung hier zu verbesserten Ergebnissen führen.

Die Rührereinstellungen und die Homogenisation der Vorquellemulsion wurden dagegen den Synthesen angepasst, da hier ein starker Einfluss auf die Chargenqualität vermutet worden war. Ob eine noch bessere Anpassung an die Synthesebedingungen lohnenswert ist, könnte in weiteren Experimenten überprüft werden, indem beispielsweise eine schrittweise Veränderung der Rührereinstellung in den verschiedenen Syntheseabschnitten vorgenommen wird. Allerdings wären solche Experimente sehr arbeits- und zeitaufwändig, und mit den in Kapitel 6 aufgeführten Rührereinstellungen wurden ja bereits gute Ergebnisse erzielt, so dass sie für zukünftige Projekte als Anhaltspunkte dienen sollten.

Für die Anwendung der PS/DVB-Phasen mit verschieden großen Partikeln als chromatographische Phasen sollten zukünftig vor allem folgende Aspekte betrachtet werden:

Zunächst muss gewährleistet sein, dass die erzeugten Phasen den erhöhten Staudrücken, die bei der Verwendung von Partikeln mit kleinen Durchmessern entstehen, standhalten können. Die Beobachtung, dass sich bei den Messungen mittels RP-HPLC Packbetten bei Staudrücken um 40 MPa dauerhaft verformten, könnte darauf hindeuten, dass die Partikel unter diesen Bedingungen zerbrechen. Somit wäre eine Verwendung in UPLC-Systemen nicht möglich.

Eine weitere Erhöhung des Quervernetzeranteils könnte als möglicher Lösungsansatz dienen. Alternativ könnte auf Trennsäulen mit kleineren Dimensionen ausgewichen werden.

Um besonders effektive Phasen herstellen zu können, sollte weiterhin die Porosität aktiv variiert werden. Wie die oben beschriebenen Ergebnisse von *J. Windhaus* zeigen, könnte die derzeit vorhandene Porenstruktur dazu führen, dass die theoretische Leistungsfähigkeit von Phasen mit kleineren Partikeln nicht voll ausgeschöpft werden kann. Vergleichende Messungen mit Phasen unterschiedlicher Porosität könnten hierzu wichtige Erkenntnisse liefern.

Besonders für funktionalisierte Phasen, welche als Ionenaustauscher dienen sollen, spielt die Porosität eine wichtige Rolle, da mit ihr auch die lokale Kapazität verknüpft ist, die den Ionenaustauschprozess maßgeblich beeinflusst.

Einen weiteren wichtigen Aspekt stellt die Herstellung qualitativ hochwertiger Trennstrecken, die reproduzierbar gepackt werden können, dar. Nur unter solchen Bedingungen ist bezüglich ihrer Trenneffizienz ein abschließender Vergleich zwischen chromatographischen Phasen mit verschieden großen Partikeldurchmessern möglich.

Bei der Herstellung von Packungsbetten spielt neben der Probenvorbereitung und der technischen Durchführung des Packprozesses an sich vor allem die Qualität des zu packenden Ausgangsmaterials eine entscheidende Rolle. Ein wichtiger Schritt, möglichst hochwertige Polymerchargen zu erhalten, ist es, das Material ab dem Zeitpunkt der Synthese möglichst wenig mechanisch zu belasten. Sofern eine Homogenisierung, beispielsweise für das Packen der Trennsäulen, nötig ist, sollte diese entweder durch Schütteln oder unter Verwendung eines Rührersystems ohne Boden- und Wandkontakt erfolgen. Das Rühren mit einem normalen Rührfisch kann die Partikel beschädigen. Zusätzlich sollte vor dem Packen der Trennsäulen eine gründliche Sedimentation der Polymercharge vorgenommen werden, um zerbrochene Partikel, Bruchstücke und gegebenenfalls enthaltene Sekundärpartikel zu entfernen, welche die Gleichmäßigkeit des Packungsbettes stören würden. Da das vollständige Entfernen einer im Sedimentations-Slurry enthaltenen hochviskosen Komponente aus den Partikeln schwierig wäre, sollte als Sedimentationsflüssigkeit nur auf Ethanol oder, im Falle der funktionalisierten Phasen, auf Wasser zurückgegriffen werden. Dadurch tritt jedoch eine zeitliche Verzögerung ein, da der Sedimentationsprozess sehr häufig wiederholt werden muss, bis alle Bruchstücke entfernt werden können.

Um aus diesen Materialien dann gleichmäßige Trennstrecken zu generieren, sollte auch die Packtechnik an sich variiert werden. Zunächst müsste für jede Phase der optimale Packschlurry ermittelt werden. Dies könnte beispielsweise über Sedimentationsexperimente erfolgen, bei denen die Ionenstärke oder die Dichte des Slurries variiert würden. *M. Wahab et al.* stellen eine entsprechende Vorgehensweise vor [147]. Eine Voraussetzung hierfür wäre jedoch, dass von jeder Charge eine größere Menge an Material zur Verfügung stünde, um verschiedene Versuche durchführen zu können.

Der eigentliche Packprozess könnte dahingehend variiert werden, dass statt der bisher stets verwendeten *Downfill*-Technik bei konstantem Druck beispielsweise ein Packen von unten nach oben oder ein Packen bei gleichbleibendem Fluss stattfindet.

11. Experimenteller Teil

Auf den folgenden Seiten werden neben den verwendeten Geräten und Chemikalien die Vorschriften zur Durchführung der einzelnen Synthesen aufgeführt. Weiterhin wird die Charakterisierung der hergestellten Saatlatices, sphärischen Partikel und Monolithen dargestellt.

Neben den Vorschriften zum Packen der Trennsäulen und zur Funktionalisierung der Polymerchargen wird auch das Ansetzen der benötigten Probenstandards, Eluenten und sonstigen Lösungen beschrieben.

11.1. Verwendete Geräte

Die verwendeten Geräte werden in Tabelle 11-1 thematisch aufgelistet. Allgemein übliche Labormaterialien wie Glasgeräte, Magnetrührer, Vakuumpumpen, Rotationsverdampfer, Thermostate und Ultraschallbäder, welche keinen expliziten Einfluss auf die Synthese haben, sind in der Liste nicht inbegriffen.

Tabelle 11-1: Verwendete Geräte.

Gerät	Bezeichnung	Firma
Synthese der Saatlatices		
Reaktor A und D	AP3	Applikon
Rührblätter	D45/D8 S, D47/D15 S	Applikon
Rührmotor	Z81315 R003	Applikon
Steuergerät	ADI 1032-2	Applikon
Gaseinlassrohr	Z81318 L005	Applikon
Gasauslass	Z81318 L003	Applikon
Dialyseschlauch	Nadir®, Ø 38 mm, Porengröße 25 - 30 Å	Fluka
Synthese der sphärischen PS/DVB-Partikel		
Reaktoren A und D mit Zubehör	wie oben	
Reaktor B und C	Sonderanfertigung	Glaswerkstatt Universität Kassel
Rührblätter	Sonderanfertigung	Glaswerkstatt Universität Kassel
Einfüllstutzen	Sonderanfertigung	Glaswerkstatt Universität Kassel
Rührmotor	Eurostar digital	IKA
Spalthomogenisator	Nanojet	Haskel
Dispergiergerät	Ultra Turrax T25	IKA
Dispergierwerkzeug	S25N 10G	IKA
Packen von Trennsäulen		
Packpumpe	Air-Driven Fluid Pump	Haskel
Slurry-Gefäß/Adapter/Dichtungen	divers	Metrohm AG
Säulenkörper	Edelstahl, 4x250 mm	Bischoff
	Edelstahl, 4x50 mm	Sonderanfertigung Feinmechanik- Werkstatt Marburg
	PEEK, 4x100 mm	Metrohm AG
	PEEK, 2x100 mm	Metrohm AG
	PEEK, 4x50 mm	Zuschnitt durch die Feinmechanikwerkstatt Marburg

Tabelle 11-1 (Fortsetzung): Verwendete Geräte.

Gerät	Bezeichnung	Firma
Funktionalisierung der sphärischen Polymerchargen		
4-Hals-Reaktor mit ebenem Boden Magnetrührstab hantelförmig		Sonderanfertigung Glaswerkstatt Marburg (s. Abb. 11-21) VWR (s. Abb. 6-39)
inverse Größenausschlusschromatographie		
HPLC-Pumpe Injektionsventil Säulenofen UV/VIS-Detektor Flussmesser Software	L-6000 Pump Motorventil H Pelcooler Variable Wavelength Detector Digital Flowmeter 4085 IC Net 2.3	Merck-Hitachi Besta Labsource Knauer Alltech Metrohm AG
RP-HPLC		
HPLC-Pumpe Autosampler Säulenofen UV/VIS-Detektor Entgaser Software	1100/1200 Binary Pump 1100 Autosampler 1100/1200 Column Thermostate 1100 Variable Wavelength Detector Degasys Populaire Economy Degasser ChemStation for LC Systems	Hewlett-Packard Hewlett-Packard Hewlett-Packard Hewlett-Packard Sun Chrom Agilent Technologies
Ionenchromatographie – suppressiertes System		
IC-Anlage Autosampler Säulenofen Software	761 SD Compact IC 766 IC Sample Processor IC Net 2.3	Metrohm AG Metrohm AG Knauer Metrohm AG
Ionenchromatographie – UV-Detektion		
IC-Anlage Autosampler Säulenofen Software	844 UV/VIS Compact IC 766 IC Sample Processor IC Net 2.3	Metrohm AG Metrohm AG Knauer Metrohm AG
Charakterisierung		
Lichtmikroskop Rasterelektronenmikroskop Rasterelektronenmikroskop	Axiotech 100 HD JEM-3010 UHR 7500F	Zeiss JEOL, Japan JEOL, Japan

11.2. Verwendete Chemikalien

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien werden in Tabelle 11-2 aufgeführt. Zunächst werden die allgemein verwendeten Chemikalien wie Argon, Ethanol und Wasser gezeigt. Danach erfolgt eine thematische Auflistung der spezielleren Komponenten. Im Anschluss an die Auflistung erfolgt eine Beschreibung durchgeführter Reinigungs- und Trocknungsschritte für Chemikalien, die nicht in entsprechender Qualität bezogen werden konnten.

Tabelle 11-2: Verwendete Chemikalien.

Chemikalie	CAS-Nummer	Reinheitsgrad	Hersteller
allgemein verwendete Chemikalien			
Aceton	67-64-1	destilliert	Großgebinde
Argon	7440-37-1	4.8 und 5.0	Großgebinde
Ethanol	64-17-5	destilliert	Großgebinde
Methanol	67-56-1	destilliert	Großgebinde
Stickstoff	7727-37-9		Großgebinde
Toluol	108-88-3	destilliert	Großgebinde
Wasser	7732-18-5	entionisiert bidestilliert reinst	Großgebinde Großgebinde Anlage der Firma Millipore
Synthese und Aufarbeitung der Polymere (Saatlatices, Partikel, Monolithen)			
Azobisisobutyronitril	78-67-1	98%	Acros Organics
Benzylalkohol	100-51-6		Großgebinde
Benzoylperoxid	94-36-0		Großgebinde
1-Decanol	112-30-1	p. A., $\geq 99\%$	Merck Schuchardt OHG
1,2-Dichlorpropan	78-87-5	purum $\geq 99\%$	Fluka
Diocanoylperoxid (Perkadox SE 8)	762-16-3	$> 98,0\%$	Akzo Nobel (Stenungsund)
Divinylbenzol	(Isomergemisch)	technisch, 55%	Sigma-Aldrich
1-Dodecanol	112-53-8	p. A., $\geq 98\%$	Merck Schuchardt OHG
n-Hexan	110-54-3	für GC-MS, $\geq 99\%$	Roth
Kaliumperoxodisulfat	7727-21-1	p.A. $\geq 99,0\%$	Merck
Natriumchlorid	7647-14-5	p. A.	Sigma-Aldrich
Natriumdodecylsulfat	151-21-3	purum $\geq 97\%$	Fluka
Nonylphenoethoxylat (Berol 267)	68412-54-4	100% aktiv	Akzo Nobel (Stenungsund)
Styrol	100-42-5	destilliert	Großgebinde
Tetrahydrofuran	109-99-9	destilliert	Großgebinde
Funktionalisierung der stationären Phasen			
VB-DEMA			s. Abschnitt 11.4.6
Diethylether	60-29-7	destilliert	Großgebinde
Salzsäure	7647-01-0	37% p.a	Merck
Schwefelsäure	7664-93-9	95-97%	Merck

Tabelle 11-2 (Fortsetzung): Verwendete Chemikalien.

Chemikalie	CAS-Nummer	Reinheitsgrad	Hersteller
Wandanbindung der Monolithen an PEEK			
Aluminiumchlorid	7446-70-0	wasserfrei p.a. $\geq 98\%$	Merck
Divinylbenzol	Isomergemisch	technisch 60%	Riedel de Haen
<i>n</i> -Hexan	110-54-3	für GC-MS, $\geq 99\%$	Roth
Kieselgel 60	1592-20-7	(0,063-0,200 mm)	Merck
Natriumhydrid	7646-69-7	(70-230 mesh ASTM)	Merck
Natriumhydrogencarbonat	144-55-8	60% in Öl verrieben	Riedel de Haen
Natriumsulfat	7757-82-6	p.a. 99,7%	Riedel de Haen
Methyltriphenylphosphonium-bromid	1779-49-3	p.a. 99,%	Merck
Phosphortribromid	7789-60-8	p. A.	Merck
Tetrahydrofuran	109-99-9	destilliert	Großgebinde
4-Vinylbenzylchlorid	1592-20-7	techn. 90%	TCI Europe
Packen von Trennsäulen			
Acetonitril	75-05-8	HiPerSolv CHROMANORM HPLC-Grade 99,9%	VWR
Cyclohexanol	108-93-0		Großgebinde
Glycerin	56-81-5	wasserfrei, $<98\%$	Großgebinde
Natriumcarbonat	497-19-8	p. A., 99,5%	Sigma-Aldrich
Eluenten und Analyten			
Acetonitril	75-05-8	HiPerSolv CHROMANORM HPLC-Grade 99,9%	VWR
Benzol	71-43-2	p. A.	Sigma-Aldrich
<i>n</i> -Butylbenzol	104-51-8	99,0%	Sigma-Aldrich
Dinatriumhydrogenphosphat	10039-32-4	p. A., 99%	Merck
Dodecahydrat			
4,4'-Di- <i>tert</i> -Butylbiphenyl	1625-91-8	$\geq 99\%$	Acros Organics
Ethylbenzol	100-41-4	99,0%	Fluka
Kaliumiodat	7758-05-6	reinst 99,5%	Merck
Natriumbromid	7647-15-6	99,0%	Sigma-Aldrich
Natriumcarbonat	497-19-8	p. A., 99,5%	Sigma-Aldrich
Natriumchlorid	7647-14-5	99,8%	Sigma-Aldrich
Natriumfluorid	7681-49-4	p. A.	Großgebinde
Natriumhydrogencarbonat	144-55-8	99,7% p. A.	Riedel de Haen
Natriumnitrat	7631-99-4	reinst, 99%	Grüssing GmbH
Natriumnitrit	7632-00-0	99%	Fluka
Natriumsulfat Decahydrat	7727-73-3	p. A.	Merck
4-Pentylbiphenyl	7116-96-3	99%	Acros Organics
1-Phenylhexan	1077-16-3	$\geq 97\%$	Merck
<i>n</i> -Propylbenzol	103-65-1	p. A.	Schuchardt OHG
Tetrahydrofuran	109-99-9	p. A., 99,9%	Merck Schuchardt OHG Honeywell

Tabelle 11-2 (Fortsetzung): Verwendete Chemikalien.

Chemikalie	CAS-Nummer	Reinheitsgrad	Hersteller
Eluenten und Analyten			
Polymer Standard 7.110.000 g/mol		M_w/M_n 1,09	Polymer Laboratories
Polymer Standard 3.900.000 g/mol		M_w/M_n 1,09	Polymer Laboratories
Polystyrol-Eichstandards 3.150.000 g/mol		M_w/M_n <1,05	Merck
Polystyrol-Eichstandards 1.290.000 g/mol		M_w/M_n <1,05	Merck
Polystyrol-Eichstandards 520.000 g/mol		M_w/M_n <1,05	Merck
Polystyrol-Eichstandards 220.500 g/mol		M_w/M_n <1,02	Merck
Polystyrol-Eichstandards 96.000 g/mol		M_w/M_n <1,03	Merck
Polystyrol-Eichstandards 39.000 g/mol		M_w/M_n <1,02	Merck
Polystyrol-Eichstandards 20.650 g/mol		M_w/M_n <1,03	Merck
Polystyrol-Eichstandards 10.850 g/mol		M_w/M_n <1,02	Merck
Polystyrol-Eichstandards 5.460 g/mol		M_w/M_n <1,03	Merck
Polystyrol-Eichstandards 2.100 g/mol		M_w/M_n <1,04	Merck
Polystyrol-Eichstandards 1.050 g/mol		M_w/M_n <1,11	Merck
Polystyrol-Eichstandards 580 g/mol		M_w/M_n <1,12	Merck
Sonstiges			
Leit-C nach Göcke Tempfix Kleber			PLANO GmbH PLANO GmbH

11.2.1. Reinigung und Trocknung der verwendeten Chemikalien

Nachfolgend wird die Reinigung beziehungsweise die Trocknung einiger Chemikalien beschrieben, bei denen die Synthese dies erforderte. Alle anderen Chemikalien wurden so eingesetzt, wie sie gekauft worden sind. In der Regel wurde die Qualität „*pro analysis*“ verwendet, wie Tabelle 11-2 entnommen werden kann.

Dichlormethan und 1,2-Dichlorethan

Dichlormethan und 1,2-Dichlorethan wurden über Molsieb (0,3 nm) getrocknet. Im Verlauf der Trocknungsphase wurde das Molsieb mehrfach gewechselt.

Aceton, Ethanol, Diethylether, Methanol, Toluol und THF

Die aus Großgebinden bezogenen Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer destilliert, bevor sie in den Synthesen oder Reinigungsschritten verwendet wurden.

Styrol

Styrol wurde ebenfalls aus einem Großgebinde erhalten und musste vor der Verwendung in der Saatlatex- oder Monolithensynthese zunächst destilliert werden. Die Destillation fand am Vakuum bei 2,5 – 3,5 kPa statt. Das verwendete Ölbad wurde auf 333 K erhitzt, sodass sich für das Destillat eine Temperatur um 313 K ergab.

Das destillierte Material konnte dann bis zu zwei Wochen im Tiefkühlschrank gelagert und verwendet werden, bevor es erneut destilliert werden musste.

Wasser

Es wurde Wasser in drei Reinheitsgraden eingesetzt:

Entsalztes sowie bidestilliertes Wasser wurden vor allem für die Dialyse der Saatlatices verwendet. Entsprechende Anlagen waren vorhanden, so dass das Wasser direkt im Haus bezogen werden konnte.

Für die verschiedenen Synthesen wurde Reinstwasser aus einer Anlage der Firma *Millipore* (Bedford, MA, USA) verwendet.

11.3. Herstellung, Aufarbeitung und Charakterisierung der Saatlatices

In den folgenden Abschnitten werden die durchgeführten Synthesen und Experimente bezüglich der Saatlatices aufgeführt.

11.3.1. Herstellung der Saatlatices nach Goodwin

Zwölf der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Saatlatices wurden selber hergestellt. Dafür wurde das von *J. Goodwin et al.* entwickelte Verfahren der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation eingesetzt (siehe Kap. 4.2.5).

Als Standardverfahren zur Herstellung geeigneter 1,0 µm großer Saatlatices für die spätere Synthese von 4,6 µm großen PS/DVB-Partikeln wurde das von *S. Schütze* in ihrer Dissertation beschriebene Verfahren verwendet [5]. Die Syntheseparameter wurden dabei für eine Synthese in 3-Liter-Reaktoren (s. Abbildung 4-8) optimiert. Tabelle 11-3 zeigt eine tabellarische Übersicht der Synthese. Der allgemeine Syntheseverlauf wird im Anschluss daran beschrieben.

Tabelle 11-3: Wichtige Parameter bei der Standardsynthese von Polystyrol-Saatlatices nach dem Goodwin-Verfahren in 3-Liter-Reaktoren der Firma Applikon (Niederlande).

Synthesestufe	Parameter	Einstellung bzw. Zugabe	Rührereinstellung
Vorbereitung	Rührblätter	Drehrichtung „S“	
	Vorlage	1153 + 45 + 45 ml H ₂ O 2,40 g NaCl 303 K 190,45g Styrol 250 ml H ₂ O	500 rpm 400 rpm
Polymerisation	Hochheizen auf 338 K	ca. 18 min	400 rpm
	Temperieren Zugabe Radikalstarter Wasser Polymerisation	30 min 0,45 g K ₂ S ₂ O ₈ 50 + 50 ml 338 K 24 h	500 rpm
Aufarbeitung	Reaktion durch Einbringen in ein Eisbad abbrechen Filtration durch verschieden dicht gestopfte Trichter mit Glaswolle Dialyse in drei Stufen (entmineralisiertes Wasser, bidestilliertes Wasser, Reinstwasser) Ablagerungsphase (mindestens sechs Monate)		

Zunächst wurden alle benötigten Einzelteile sowie die Reaktoren über Nacht in Reinstwasser ausgelaugt oder mindestens dreimal mit Reinstwasser gespült. Dies war wichtig, da die Ionenstärke einen Einfluss auf die Größe der hergestellten Latices hat und Verunreinigungen die Synthese somit beeinflussen oder stören können.

Anschließend wurde der Reaktor wie in Abbildung 4-8 gezeigt aufgebaut und die Rührblätter mittels einer Schablone genau eingestellt. Dann wurden 1153 ml Reinstwasser vorgelegt. Dieses war entweder frisch entgast oder bereits am Vortag abgefüllt worden, um die im Wasser enthaltene Menge an Sauerstoff gering zu halten. Nach Zugabe von 2,40 g NaCl, die in 45 g Reinstwasser gelöst waren, wurde mit 45 g Reinstwasser nachgespült und eine Rührgeschwindigkeit von 500 rpm eingestellt. Innerhalb der nächsten 60 min wurde die Matrix durch das Einleiten von Argon entgast. Gleichzeitig fand ein Temperieren auf 303 K statt.

Nach dieser Vorbereitung wurde der Gasstrom reduziert, so dass nur ca. alle drei Sekunden eine Gasblase entstand. Ein zu hoch eingestellter Gasstrom führt zu einem Agglomerieren und Aufschwimmen des Polymers.

Nun wurden bei einer Rührgeschwindigkeit von 400 rpm 190,45 g frisch destilliertes Styrol über einen Tropftrichter zugetropft. Die Zugabe erfolgte so, dass gerade kein zusammenhängender Strahl entstand. Im Tropftrichter verbliebene Styrolreste wurden mit 250 ml Reinstwasser in den Reaktor gespült. Anschließend wurde die Reaktionstemperatur von 338 K eingestellt. Das Aufheizen geschah mit einer Heizrate von etwa 2 K pro Minute.

30 min nachdem diese Temperatur erreicht worden war, wurde die Rührgeschwindigkeit wieder auf 500 rpm erhöht. Anschließend erfolgte die Zugabe des Radikalstarters, der zuvor unter Kühlung in Reinstwasser gelöst worden war. Dies sollte verhindern, dass eine thermische Aktivierung zu früh stattfindet. Im Standardverfahren wurden 0,45 g Kaliumperoxodisulfat in 50 g Reinstwasser gelöst. Nach der Zugabe wurde der Einfüllstopfen zusätzlich mit 50 g Reinstwasser nachgespült.

Die nun folgende Polymerisation dauerte 24 Stunden.

Die Syntheseparameter, die während der einzelnen Synthesen variiert wurden, um den Durchmesser der erzeugten Latices zu beeinflussen, sind in Tab. 11-4 aufgeführt. Die Mengen an Styrol und Wasser wurden nicht aktiv variiert. Die Rührereinstellungen wurden für alle Synthesen einheitlich gewählt. Der Gasstrom wurde händisch eingestellt.

Tabelle 11-4: Entscheidende Syntheseparameter der Saatlatexchargen.

Charge	NaCl / g	KPS / g	I _s / mol/l	Styrol / g	Gesamtmenge H ₂ O / ml	T / K
Standard nach S. Schütze[5]	2,4000	0,4500	0,0279	190,45	1593	338
KSSL050508_D2	2,4035	0,4527	0,0279	190,46	1594	338
KSSL080508_A2	0,0132	0,4517	0,0022	190,45	1593	338
KSSL020608*	0,1200	0,4500	0,0034	190,45	1593	353
KSSL010708_D2	0,3124	0,9116	0,0076	190,46	1594	353
KSSL020708_A2	0,3006	1,3497	0,0095	190,45	1594	338
KSSL030708_D2	0,0761	0,8996	0,0050	190,45	1594	353
KSSL220109_D2**	2,4030	0,9017	0,0300	190,45	1594	348
KSSL260109_A2***	1,2006	0,6753	0,0160	190,45	1593	338
KSSL270109_D2***	2,4050	0,7879	0,0295	190,45	1594	338
KSSL040209_A2	0,3013	0,9076	0,0074	190,45	1594	348
KSSL050209_D2	2,0436	0,6752	0,0251	190,45	1594	343
KSSL160209_A2	0,0309	1,5756	0,0076	190,45	1594	358

* Die Angaben beziehen sich auf die Versuchsvorschrift, eine Aufzeichnung der tatsächlichen Werte ist nicht vorhanden

** Der Thermostat war über Nacht ausgefallen. Die Polymerisation fand zuvor mindestens 5 Stunden lang bei der richtigen Temperatur statt

*** Reaktor durch Schaumbildung übergelaufen

Nach dem Ablauf der Polymerisationszeit wurde der jeweilige Latex aus dem Reaktor in ein Becherglas überführt und in einem mit Kochsalz versetzten Eisbad gekühlt. Um Agglomerate und Eduktreste zu entfernen, wurde der Latex direkt im Anschluss nacheinander durch drei mit Glaswolle gestopfte Glasrichter filtriert. Nach dem Stopfen waren diese Trichter jeweils mit mindestens einem halben Liter bidestilliertem Wasser und dann mit mindestens einem Liter Reinstwasser gespült worden, um Verunreinigungen und lose Fasern zu entfernen.

Der erste Trichter wurde nur sehr locker gestopft, so dass der Latex als dicker Strahl hindurchfließen konnte und nur grobe Agglomerate oder Eduktreste wie Polystyrolklumpen zurückgehalten wurden. Der zweite Trichter wurde etwas fester gestopft, so dass ein dünner Flüssigkeitsstrahl entstand. Um auch kleinere Agglomerate zu entfernen, wurde der dritte Trichter so dicht gestopft, dass die Flüssigkeit nur noch tropfenweise durchtreten konnte.

Unter dem Lichtmikroskop wurde überprüft, ob der Latex nach dem letzten Filtrieren frei von Agglomeraten war. War dies nicht der Fall, wurde er ein weiteres Mal über einen Schwarzband-Faltenfilter filtriert.

Die Bechergläser zum Auffangen der aus den ersten beiden Trichtern laufenden Flüssigkeit standen in Eisbädern, um den Latex weiter abzukühlen. Es wurde darauf geachtet, dass die Spitze des Trichters an der Wand des Becherglases anlag, so dass der Saatlatex an der Wand herab rinnen konnte. Dadurch wurde die mechanische Belastung der Latexteilchen gering gehalten.

Um das Gesamtvolumen möglichst gering zu halten, wurden die Trichter nur mit kleinen Mengen Reinstwasser nachgespült.

Im Anschluss an die Synthese erfolgte eine Aufarbeitung der Latices, wie sie im Folgenden beschrieben wird.

11.3.2. Dialyse der Saatlatices

Die Latices wurden nach dem Filtrieren in Portionen von ca. 200 ml in vorbereitete Dialyseschläuche gefüllt. Dabei handelte es sich um in Reinstwasser vorgequollene Schläuche der Marke „Nadir®“ der Firma Fluka mit einem Durchmesser von 38 mm und einer Porengröße von 2,5 nm bis 3,0 nm. Am unteren Ende wurden die Schläuche mit zwei Knoten dicht verschlossen. Am oberen Ende wurden ein Knoten und eine farbige Verschlussklammer angebracht. Die Dialyseschläuche wurden senkrecht in zuvor mit Reinstwasser ausgelaugte Dialysezylinder gestellt, so dass die farbigen Klammern obenauf schwammen. Die Zylinder wurden bis zum Rand befüllt, um beim Verschließen Lufteinschlüsse zu vermeiden.

Um keine Keime in das System einzubringen, wurde darauf geachtet, die Schläuche nur mit sauberen Händen zu berühren. Alternativ können Latexhandschuhe verwendet werden.

Die nun folgende Dialyse sollte Salzreste und einen Großteil des nicht abreagierten Styrols entfernen. Dazu wurde das Wasser in den Zylindern zunächst alle zwei Tage gewechselt. Anfangs wurde dreimal hintereinander entmineralisiertes Wasser zur Dialyse verwendet. Anschließend wurden die Zylinder sechsmal mit bidestilliertem Wasser befüllt.

In den ersten Tagen konnte ein starkes Sedimentieren innerhalb der Schläuche festgestellt werden. Darum wurden bei jedem Wasserwechsel die Schläuche mehrfach gewendet, abgespült und wieder mit der Klammer nach oben in das frisch ausgetauschte Wasser gestellt. Nach der Phase mit bidestilliertem Wasser wurde Reinstwasser zur Dialyse verwendet. Dieses wurde, außer an den Wochenenden, täglich ausgetauscht. Dabei wurden Wasserproben entnommen, um das Absinken des Styrolgehaltes verfolgen zu können.

Während der ersten Tage des Dialyseprozesses war noch viel Styrol im Wasser enthalten, was durch einen entsprechend starken Geruch wahrgenommen werden konnte. Später wurde der Gehalt an Styrol bestimmt, indem ein Teil der Probe *via* UV-Vis-Detektion bei 254 nm untersucht wurde. Das Wasser wurde so oft ausgetauscht, bis keine Veränderung des Styrolgehaltes mehr festgestellt werden konnte. Dies war nach ca. 25 Wasserwechseln mit Reinstwasser der Fall, variierte aber von Saatlatexcharge zu Saatlatexcharge.

Nach Beenden der Dialyse wurden die Dialyseschläuche geöffnet und der Latex vorsichtig in mit Reinstwasser ausgelaugte Glasflaschen überführt. Dort lagerte der Latex mindestens sechs Monate ab, bevor er zur Synthese eingesetzt wurde. Die Lagerungsphase beruht auf Beobachtungen von *S. Schütze*. Demnach muss der Latex bis zu einem Jahr lang abgelagert werden, damit keine Veränderungen mehr auftreten. Dies ist dann der Fall, wenn mit der Zeit bei der Saatlatexsynthese nicht umgesetzte Styrolreste abreagieren.

11.3.3. Sedimentation der Saatlatices

Einige der Latices wurden während der Lagerungsphase sedimentiert. Dafür wurde der Saatlatex zunächst erschütterungsfrei in der Flasche stehen gelassen. Wenn sich nach einigen Wochen oder Monaten eine abgesetzte Zone am Flaschengrund gebildet hatte, wurde der trübe Überstand entfernt und durch Reinstwasser ersetzt. Anschließend wurde der Bodensatz wieder vorsichtig aufgeschwemmt und der Sedimentationsprozess konnte wiederholt werden. Außerdem wurden die Chargen dabei auch auf kleinere Volumina eingeeengt. Dabei fand einerseits eine Aufkonzentrierung statt, andererseits konnten Teilchargen, soweit es möglich war, zu einer Gesamtheit vereint werden.

Wiederum muss bei der Handhabung der Saatlatices darauf geachtet werden, dass keine Keime in die Flasche gelangen. Bei älteren Proben aus vergangenen Promotionsarbeiten konnte beobachtet werden, dass sich Schimmel auf der Oberfläche der Emulsion bildete. Dies sollte unbedingt vermieden werden.

Die Abbildungen 11-1 und 11-2 zeigen den Vergleich zwischen dem verworfenen Überstand und dem abgesetzten Material für zwei der Latices.

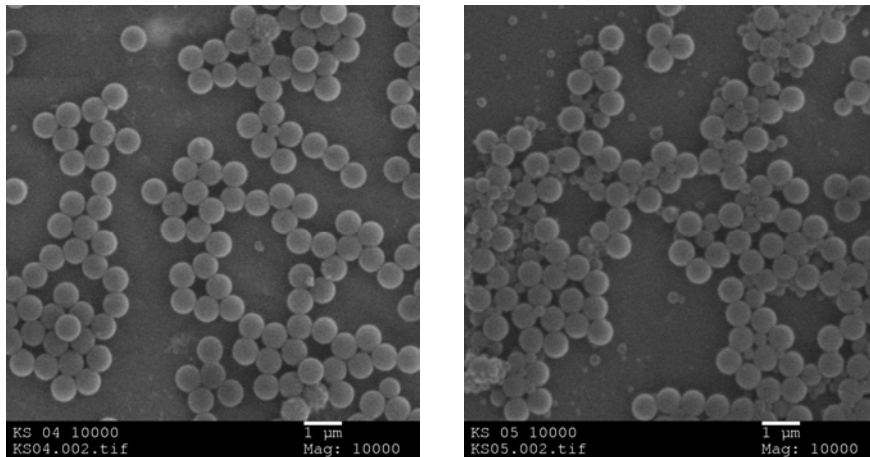


Abbildung 11-1: links: Abgesetztes Material des Saatlatex „KSSL020708_A2“; rechts: abgeschöpfter Überstand.

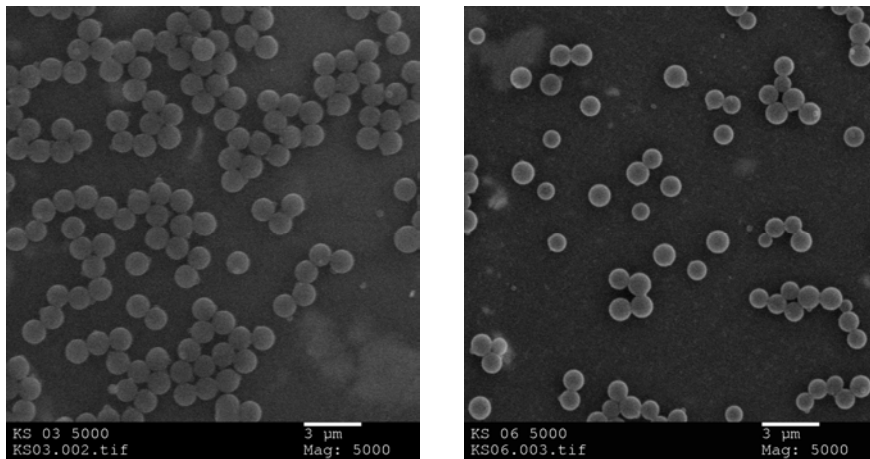


Abbildung 11-2: links: Abgesetztes Material des Saatlatex „S071024.skr“; rechts: abgeschöpfter Überstand.

Es ist zu erkennen, dass in der überstehenden Phase deutlich mehr kleinere Partikel vorhanden sind. Durch das Entfernen dieser Partikel wird die Dispersität der Saatlatices vermindert was zu einer Steigerung der Qualität führt. Bei den Latices mit kleineren Partikelgrößen erfolgte das Absetzen allerdings so langsam, dass sich auch nach einigen Monaten keine klar definierten Zonen gebildet hatten. Die Ursache hierfür sind vermutlich einerseits die generell geringen Partikeldurchmesser und andererseits das Auftreten von vielen Partikeln, die um ein Vielfaches kleiner sind als die der Hauptfraktion. In Abbildung 11-1, worin ein Saatlatex mit einem mittleren Partikeldurchmesser von $0,68\text{ }\mu\text{m}$ gezeigt wird, sind die Größenunterschiede viel größer als in Abbildung 11-2, die den Sedimentationsschritt eines $1\text{-}\mu\text{m}$ -Saatlatex zeigt. Dort treten nur wenige sehr kleine Partikel auf.

Letztlich wurde aus zeitlichen Gründen größtenteils auf die Sedimentation verzichtet. Die durchgeführten Sedimentationen sind in Tabelle 11-5 angegeben.

Tabelle 11-5: Sedimentation der Saatlatices.

Charge	Wasserwechsel
KSSL050508_D2	2 mal
KSSL010708_D2	1 mal
KSSL020708_A2	1 mal
KSSL030708_D2	1 mal

11.3.4. Trockenmasse der Saatlatices

Um die Trockenmasse der Saatlatices zu bestimmen, wurden die entsprechenden Chargen zunächst aufgeschlämmt und 15 min lang in einem mit Eis gekühlten Ultraschallbad homogenisiert. Da es sich bei den Saatlatexteilchen nicht um feste Partikel, sondern um ineinander verwobene Ketten handelt, dürfen sie nicht stark geschüttelt werden, da es sonst zum Koagulieren kommen kann.

Anschließend wurden von jeder Charge zwei 10-ml-Aliquote in vorgewogene Wägeschälchen abpipettiert und gewogen. Diese Proben wurden bis zur Gewichtskonstanz bei 333 K im Trockenschrank getrocknet.

Aus der Gewichts Differenz lassen sich die Trockenmasse und der Gehalt an Polystyrol pro Milliliter des jeweiligen Saatlatex bestimmen. Die erhaltenen Werte sind noch einmal in Tabelle 11-6 aufgeführt.

Tabelle 11-6: Trockenmassen und Polystyrolgehalt der untersuchten Latices.

Charge	Trockenmasse	Gehalt an Polystyrol gPolystyrol/ml _{Saatlatex}
KSSL050508_D2		
17.01.2009	4,68%	0,05
11.05.2010	4,68%	0,05
KSSL010708_D2	7,79%	0,08
KSSL020708_A2	6,54%	0,07
KSSL040209_A2	12,53%	0,13
KSSL160209_A2	9,96%	0,10

11.3.5. Einstellung der Saatlatices in der *Ugelstad*-Synthese

Da jeder Saatlatex verschieden ist, musste er zunächst auf seine Aufnahmefähigkeit für die organische Phase hin untersucht werden. Dies geschah über das in Abschnitt 11.4.2 beschriebene *Ugelstad*-Verfahren.

Ausgehend von der ermittelten Trockenmasse des jeweiligen Latex im Vergleich mit bereits eingestellten Latexchargen wurde eine als passend geschätzte Menge an Latex in den Reaktor pipettiert. Die Wassermenge im Thermostatisierungs-Schritt musste so angepasst werden, dass insgesamt ein Volumen von 171 ml vorhanden war. Vorquellschritt und Polymerisation erfolgten analog Abschnitt 11.4.2, während der Quellschritt in veränderter Weise durchgeführt wurde:

Zunächst wurde in Bezug auf die Normalsynthese ca. die anderthalbfache Menge an organischer Phase angesetzt. Davon wurde vorerst nur die Hälfte der geschätzten Endmenge

ins System eingebracht. Danach wurden die Saatlatexpartikel 60 min lang mit der organischen Phase gequollen. Anschließend wurde die restliche Menge an organischer Phase in einzelnen Portionen zu 10 - 25 ml zugegeben. Nach jeder erneuten Zugabe wurden die Partikel ca. 20 min lang gequollen. Die Rührerdrehzahl wurde jeweils bei der Zugabe der organischen Phase erhöht und beim Quellen wieder vermindert. Die insgesamt zuzugebende Wassermenge wurde entsprechend der Portionenzahl aufgeteilt.

Die Größenzunahme der Partikel wurde nach jedem Zwischenschritt unter dem Lichtmikroskop verfolgt. Die maximale Aufnahmekapazität des Latex war dann erreicht, wenn wie in Abbildung 11-3 erste Sekundärpartikel unter dem Lichtmikroskop sichtbar wurden. Ab diesem Zeitpunkt wurde die Synthese wieder entsprechend dem Standardprotokoll durchgeführt.

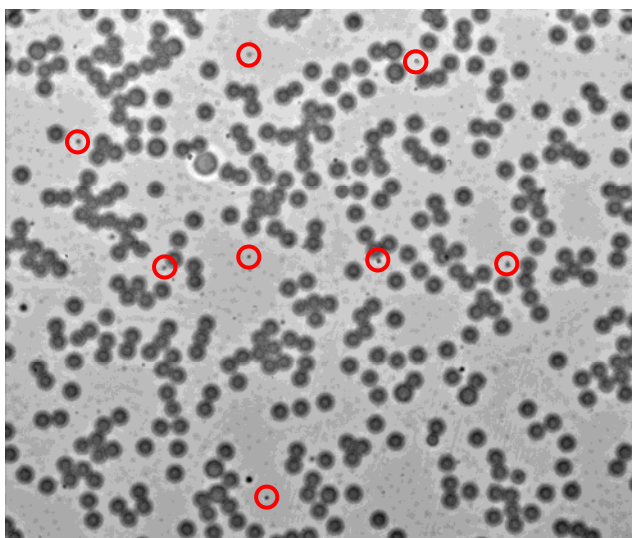


Abbildung 11-3: Entstehung von Sekundärpartikeln (siehe Markierungen) durch überschüssige organische Phase bei der Saatlatexeinstellung.

Aus der anfangs zugegebenen Menge an Saatlatex und der zum maximalen Quellen benötigten Menge an organischer Phase konnten nun die Parameter für eine normale Synthese mit 200 ml organischer Phase berechnet werden. Dabei wurden die Latexvolumina immer auf ganze oder halbe Milliliter auf- oder abgerundet, damit sie mittels Mess- oder Vollpipetten pipettiert werden konnten.

11.3.6. Vorbereitung der Saatlatices als REM-Proben und anschließende Größenermittlung anhand der gemachten Aufnahmen

Die zu untersuchenden Latices wurden zunächst aufgeschlämmt und im eisgekühlten Ultraschallbad 15 min lang homogenisiert. Anschließend wurden mit einer Glaspipette kleine Aliquote entnommen. Diese wurden auf ein der Untersuchung entsprechendes Maß mit Reinstwasser verdünnt und auf polierte Träger, wie sie in Abbildung 11-4 gezeigt sind, aufgetropft. Die Träger wurden dazu über drei Stufen mit Diamant-Polierpaste der Stärken 14 μm , 6 μm und 3 μm poliert, so dass optisch keine Kratzer oder Unebenheiten mehr erkennbar waren.

Die Latex-Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur auf dem Träger getrocknet. Dabei wurde der Träger abgedeckt, damit sich keine Staubpartikel oder andere Verunreinigungen darauf ansammeln konnten.

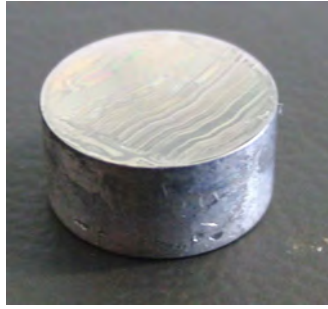


Abbildung 11-4: Probenträger zur Aufnahme rasterelektronenmikroskopischer Bilder von Polymer- und Saatlatex-Proben.

Bevor die Träger ca. 120 Sekunden lang mit Platin bedampft werden konnten, wurden sie gründlich mit Pressluft abgeblasen, um zu vermeiden, dass lose Teilchen auf dem Träger verblieben, die sich im Rasterelektronenmikroskop lösen und den Detektor verunreinigen könnten.

Die so vorbereiteten Träger wurden nach dem Bedampfen in das Gerät (7500F, Firma JEOL, Japan) eingebracht. In der Regel wurde bei 1,5 kV im GB_High-Modus (Einstellung „SEI“ oder „LEI“) gemessen, wie es auf der Leiste in Abbildung 11-5 zu sehen ist. Der gewählte Abstand vom Detektor zum Träger wurde an die benötigte Auflösung angepasst und lag bei etwa 6 mm.

Übersichtsaufnahmen wurden bei geringen Vergrößerungsstufen gemacht. Für Detailaufnahmen der Oberflächenstruktur konnte bei bis zu 100.000facher Vergrößerung gearbeitet werden. Um die spätere Größenermittlung vornehmen zu können, wurden mehrere Aufnahmen in 5.000facher und 10.000facher Vergrößerung gemacht. Es wurde dabei immer versucht, eine möglichst hohe Zahl an einzeln liegenden Partikeln zu erfassen. Bei Proben, die eine dichte Monolage an Partikeln aufwiesen, konnte dies mit relativ wenigen Aufnahmen erreicht werden, während bei Trägern mit wenigen verbliebenen Partikeln oder bei Trägern, die zu stark beladen waren, mehrere Aufnahmen gemacht werden mussten. Bei einigen Proben konnten jedoch trotzdem nur wenige Partikel für die Auswertung verwendet werden.

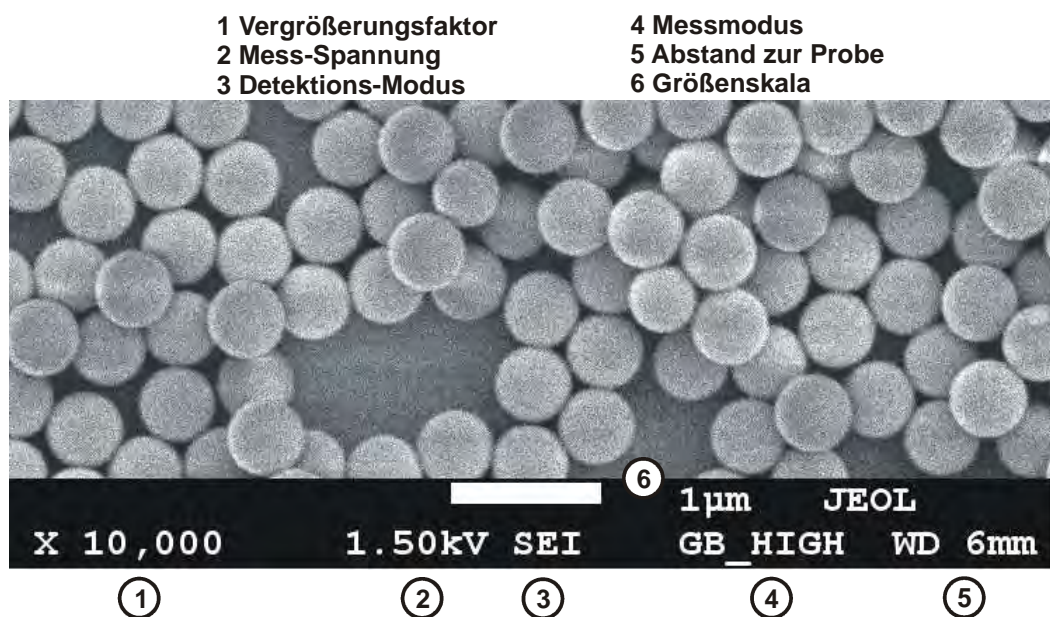


Abbildung 11-5: Angabe der Messparameter auf den REM-Aufnahmen.

Die Aufnahmen der Partikel wurden nach dem Messen in das Grafik-Programm „CorelDRAW 12“ importiert. Dort wurde zunächst die Länge der in den Aufnahmen gespeicherten Größenskala (s. Abbildung 11-5) ermittelt, so dass eine Korrelation zwischen

dieser Skala und den im Grafik-Programm ermittelten Maßen hergestellt werden konnte. Anschließend wurden Kreise um die ausgewählten Partikel gelegt, wie beispielhaft in Abbildung 11-6 dargestellt. Über deren Durchmesser und die zuvor ermittelte Länge der Skala fand die Umrechnung in den eigentlichen Partikeldurchmesser statt.

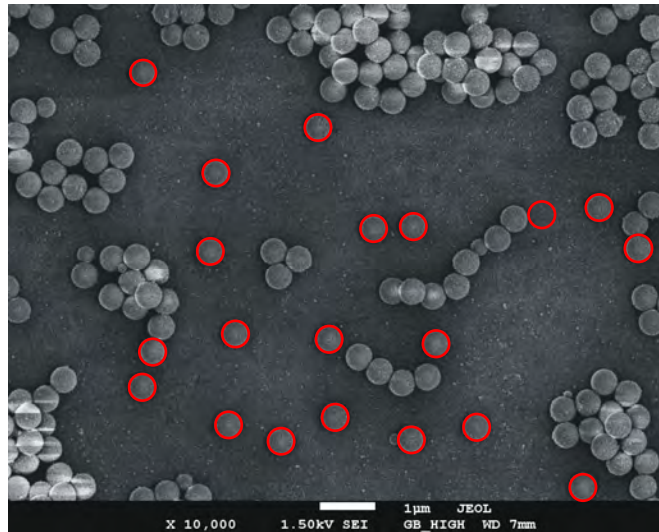


Abbildung 11-6: Ermittlung der Partikeldurchmesser mittels eines Grafik-Programmes; 10.000fache Vergrößerung; Gerät: JSM-7500F.

Die am häufigsten auftretende Partikelgröße wurde als Richtwert festgelegt. Alle Partikel, die nicht mehr als 5% von dieser Größe abwichen, wurden zur Mittelwertbildung herangezogen. Partikel die in ihrer Größe augenscheinlich extrem von den anderen Partikeln abwichen, wurden nicht bei der Auswertung berücksichtigt (siehe Abbildung 11-7).

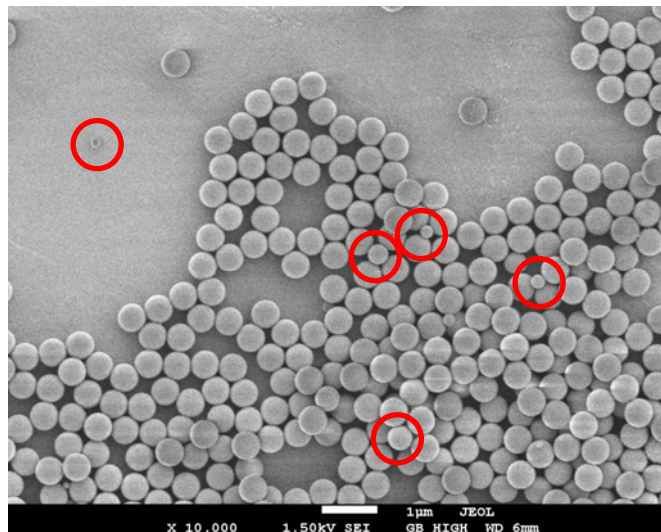


Abbildung 11-7: Die markierten Partikel wurden bei der Ermittlung des mittleren Durchmessers nicht berücksichtigt; 10.000fache Vergrößerung; Gerät: JSM-7500F.

Die angegebenen Werte sind aufgrund der fehleranfälligen Probenvorbereitung und der nicht automatisierten Größenermittlung, die teilweise nur wenige Partikel umfasste, nur als Richtwerte und keinesfalls als absolut zu betrachten. Da das Verfahren jedoch sowohl für alle Saatlatex-Chargen, als auch für alle PS/DVB-Chargen konstant gehalten wurde, können die Daten untereinander verglichen werden.

Wie bereits in Abschnitt 5 beschrieben, wurden von den Chargen „KSSL050508_D2“, „KSSL020708_A2“ und „S260401-3“ nur Aufnahmen an einem zweiten Gerät (JEM-3010

UHR, Jeol), welches eine geringere Auflösung hat, gemacht. Vergleichsmessungen von PS/DVB-Partikeln an beiden Geräten ergaben, dass die ermittelten Größen um bis zu 8% voneinander abweichen können, wobei kein einheitlicher Trend zu kleineren oder größeren Werten festgestellt werden konnte.

11.3.7. Probenvorbereitung zur größenausschlusschromatographischen Untersuchung der Saatlatices

Zunächst wurden alle Latices aufgeschlämmt und für 15 min im eisgekühlten Ultraschallbad homogenisiert. Dann wurden kleine Aliquote entnommen und getrocknet. Aus den getrockneten Proben wurden zunächst Stammlösungen angesetzt, indem ca. 0,01 g des jeweiligen Latex mit 10 ml Tetrahydrofuran versetzt und gelöst wurden. Von diesen Lösungen wurde im Folgenden mittels *Eppendorf*-Pipetten einerseits 5 ml entnommen und mit 5 ml THF versetzt (Bezeichnung „1/2“), andererseits wurde 1 ml entnommen und mit 5 ml THF versetzt (Bezeichnung „1/6“). Die Lösungen wurden luftdicht verschlossen und im Gefrierschrank aufbewahrt, um ein Aufkonzentrieren des im THF enthaltenen Stabilisators zu vermeiden.

11.3.8. Herstellung des Eluenten für die Untersuchung der Saatlatices mittels SEC

Für die Größenausschlusschromatographie wurde ebenso wie für die inverse Ausführungsform mit 0,06% Butylhydroxytoluol stabilisiertes Tetrahydrofuran verwendet. Um einerseits die Aufnahme von Wasser und andererseits eine Aufkonzentrierung des Stabilisators durch Verdunsten von THF zu verhindern, wurde immer nur die Menge in das Eluentengefäß abgefüllt, die bei den an einem Tag durchgeführten Messungen verbraucht werden konnte. Die angebrochenen Vorratsflaschen wurden luftdicht verschlossen und im Tiefkühlschrank aufbewahrt. Der Eluent wurde nicht entgast.

11.3.9. Analyten für die Untersuchung der Saatlatices mittels SEC

In Tabelle 11-2 wurden die Analyten, welche für die SEC sowie die inverse SEC genutzt wurden, bereits aufgeführt. Tabelle 11-7 zeigt die Zusammensetzung der Misch-Standards „F“ bis „K“ aus jeweils drei bis vier gut voneinander trennbaren Analyten. Zunächst wurde von jedem Analyten eine Stammlösung hergestellt, indem die festen oder öligen Substanzen in THF aus einer neu geöffneten Flasche gelöst wurden. Anschließend wurden die Lösungen in 25-ml-Messkolben überführt und mit THF auf die Markierung aufgefüllt.

Da sich die Substanzen schlecht portionieren ließen, entstanden Stammlösungen im Konzentrationsbereich von 0,5 g/l bis 1,4 g/l. Aus diesen Stammlösungen konnten später die gewünschten Mischstandards durch Verdünnen hergestellt werden. Für 4,4'-Di-tert-Butylbiphenyl wurde eine Konzentration von 0,7 mg/l eingestellt und für 4-Pentylbiphenyl eine Konzentration von 0,8 mg/l. Alle anderen Analyten wurden mit einem Gehalt von 40 mg/l angesetzt. In anfänglichen Experimenten wurden auch Konzentrationen von 50 mg/l für den Großteil der Standards und von 0,5 mg/l für 4,4'-Di-tert-Butylbiphenyl und 4-Pentylbiphenyl verwendet.

Tabelle 11-7: Analyten für die SEC und die inverse SEC.

Mix	M _w / g/mol	Substanz	Konzentration / mg/l
F	7.110.000	Polystyrol	40
	96.000	Polystyrol	40
	1.050	Polystyrol	40
	92	Toluol	40
G	3.900.000	Polystyrol	40
	39.000	Polystyrol	40
	580	Polystyrol	40
H	3.150.000	Polystyrol	40
	20.650	Polystyrol	40
	266	4,4'-Di-tert-Butylbiphenyl	0,7
I	1.290.000	Polystyrol	40
	10.850	Polystyrol	40
	224	4-Pentylbiphenyl	0,8
J	520.000	Polystyrol	40
	5.460	Polystyrol	40
	162	1-Phenylhexan	40
K	220.500	Polystyrol	40
	2.100	Polystyrol	40
	120	<i>n</i> -Propylbenzol	40

Beim Ansetzen dieser Standards in 10-ml-Messkolben wurde darauf geachtet, zügig zu arbeiten und die Kolben nur kurzzeitig zu öffnen, um ein Aufkonzentrieren des Stabilisators durch Verdampfen des Tetrahydrofurans zu vermeiden.

Sowohl die Stammlösungen als auch die Gemische wurden luftdicht verschlossen im Tiefkühlschrank aufbewahrt, wenn sie nicht gebraucht wurden. Trotzdem konnte anhand der erhaltenen Chromatogramme festgestellt werden, dass mit der Zeit eine Aufkonzentrierung des Stabilisators stattfand. Da das BHT-Signal sich mit denen einiger Analyten überlagerte, und die Messungen somit gestört wurden, wurden die Standards regelmäßig neu angesetzt.

11.3.10. Untersuchung der Saatlatices mittels SEC

In Abbildung 11-8 sind die Kalibrationsdaten der verwendeten Säule gezeigt, die zur Untersuchung der Saatlatices auf die Länge ihrer Ketten verwendet wurde. Im Bereich kleiner Molmassen bzw. großer Elutionsvolumina zeigt sie eine abgeflachte Steigung (farbig hervorgehobene Messwerte). Werden die Messwerte der Peakmaxima in die Geradensteigung eingesetzt, wird ein Richtwert für die in der Probe enthaltenen Molmassen erhalten.

Die Wertebereiche für die Peakmaxima sind in der Grafik markiert. Bei einem Elutionsvolumen von ca. 7,7 ml, was einer Molmasse um 2,6 Millionen entspricht, liegt das abweichende Maximum des Latex „S260401-3“. Die Hauptmaxima der übrigen Proben (siehe Tabelle 5-6) liegen im Bereich von 9,19 ml bis 9,51 ml, was Molmassen von 190.000 g/mol bis 100.000 g/mol entspricht. Da jedoch keines der beobachteten Chromatogramme schmale Peaks zeigte, kann von einer Verteilung der Kettenlängen ausgegangen werden, so dass eher von Bereichen als von Einzelmassen auszugehen ist.

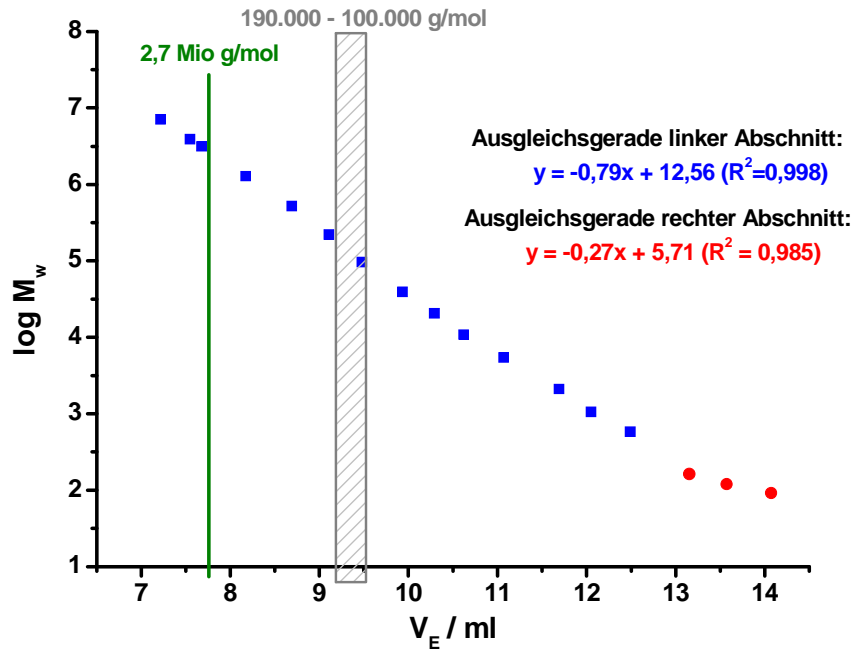


Abbildung 11-8: Kalibrationskurve SEC; Säule: PSS SDV analytical linear XL (PSS Polymer Standards Service GmbH, Deutschland, Mainz); 8 mm (I.D.) x 300 mm; 5 μm Partikel (PS/DVB); Vorsäule: GPC-Vorsäule PSS SDV; 8 mm (I.D.) x 50 mm; 5 μm Partikel (PS/DVB); Flussrate: 1 ml/min; Eluent: THF stabilisiert mit BHT.

Die Kalibrationsdaten der aus dem Polymer „KSP050509_B1“ selber hergestellten SEC-Säule sind in Abbildung 11-9 dargestellt.

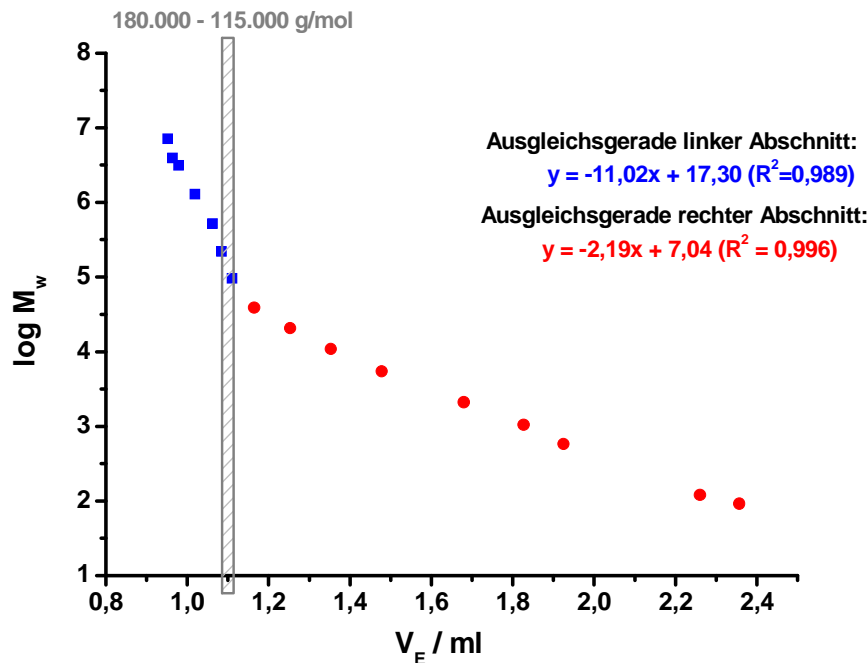


Abbildung 11-9: Kalibrationskurve SEC; Säule gepackt mit „KSP050509_B1“ (5,34 μm -Partikel, PS/DVB); 4 mm (I.D.) x 250 mm; Flussrate: 0,3 ml/min; Eluent: THF stabilisiert mit BHT.

Auch hier ist zu sehen, dass zwei verschiedene Steigungen vorliegen. Allerdings liegt die Grenze bei deutlich anderen Werten als bei der kommerziellen Säule, was auf eine andere Porengrößenverteilung schließen lässt.

11.4. Herstellung, Aufarbeitung und Charakterisierung der sphärischen PS/DVB-Chargen

In den folgenden Abschnitten werden die durchgeführten Synthesen und Experimente bezüglich der sphärischen PS/DVB-Phasen aufgeführt.

11.4.1. Herstellung der verwendeten Eluenten und Lösungen

Zunächst werden in Tabelle 11-8 alle verwendeten Eluenten und Lösungen sowie deren Herstellung aufgeführt. Im Anschluss daran folgen einige Erläuterungen.

Tabelle 11-8: Herstellung der verwendeten Eluenten und Lösungen.

Typ	Zusammensetzung	Herstellung	Anwendung
Slurry	7,5 mmol/l Na ₂ CO ₃ 15 mmol/l Na ₂ CO ₃	Einwaage der berechneten Salzmenge in einen Messkolben; Auffüllen mit entgastem Reinstwasser	Waschen und Lagern der funktionalisierten sphärischen Phasen
Pack-slurry	Glycerin/Ethanol (20/80, m/m)	Einwaage beider Flüssigkeiten in ein Schraubdeckelglas	Packen von Trennsäulen für die inverse SEC
Pack-slurry	Cyclohexanol/EtOH (1/7, v/v)	Abmessen der berechneten Volumina im Messkolben; Vereinen in einem Schraubdeckelglas	Packen von Trennsäulen für die RP-HPLC
Pack-slurry	7,5 mmol/l Na ₂ CO ₃ 15 mmol/l Na ₂ CO ₃	Einwaage der entsprechenden Salzmenge in einen Messkolben; Auffüllen mit entgastem Reinstwasser	Packen von Trennsäulen für die IC
Pack-eluent	Ethanol	mind. 15 min im gekühlten Ultraschallbad entgast	Packen von Trennsäulen für die inverse SEC und für die RP-HPLC
Pack-eluent	7,5 mmol/l Na ₂ CO ₃ 15 mmol/l Na ₂ CO ₃ 20 mmol/l Na ₂ CO ₃	Einwaage der entsprechenden Salzmenge in einen Messkolben; Auffüllen mit entgastem Reinstwasser	Packen von Trennsäulen für die IC
Eluent	THF stabilisiert mit 0,06% BHT	s. Text weiter unten	SEC und inverse SEC
Eluent	Acetonitril/Wasser (70/30; v/v) Methanol/Wasser (70/30; v/v)	Abmessen der berechneten Volumina im Messkolben; Vereinen in einer verschraubbaren Flasche; 15 min im gekühlten Ultraschallbad entgast	RP-HPLC (auch zum Spülen der Trennsäulen)
Eluent	3,5 mmol/l Na ₂ CO ₃ 2,5 mmol/l NaHCO ₃	Einwaage der entsprechenden Salzmenge in einen Messkolben; Auffüllen mit entgastem Reinstwasser; Vorratsflasche mit Trockenrohr versehen	IC
Regenerant	50 mmol/l H ₂ SO ₄	Befüllen der Vorratsflasche mit 1000 ml entgastem Reinstwasser; Entnahme von 2,78 ml H ₂ O; Zugabe von 2,78 ml 95-97%ige H ₂ SO ₄	Regenerieren des Suppressors

Das zum Herstellen der Packslurries und -eluenten verwendete Reinstwasser wurde zunächst entweder im Ultraschallbad oder an einer Wasserstrahlpumpe ca. 60 min lang entgast.

Die Packslurries und Packeluenten wurden auf den jeweils zu packenden Typ an stationärer Phase abgestimmt. Teilweise wurden verschiedene Lösungen zum Aufschlännen und Packen desselben Materials verwendet (vgl. Tabelle 11-8).

Für die Größenausschlusschromatographie wurde, ebenso wie für die inverse Ausführungsform, mit 0,06% Butylhydroxytoluol stabilisiertes Tetrahydrofuran verwendet. Um einerseits die Aufnahme von Wasser und andererseits eine Aufkonzentrierung des Stabilisators durch Verdunsten von THF zu verhindern, wurde immer nur die Menge in das Eluentengefäß abgefüllt, die während der an einem Tag durchgeführten Messungen verbraucht werden konnte. Die angebrochenen Vorratsflaschen wurden luftdicht verschlossen und im Tiefkühlschrank aufbewahrt. Der Eluent wurde nicht entgast.

Für die RP-HPLC wurden zwei Eluenten getestet. Das Gemisch aus Acetonitril und Wasser (70/30; v/v) erwies sich gegenüber Methanol/Wasser (70/30; v/v) als vorteilhaft und wurde für die entscheidenden Messungen verwendet. Teilweise wurde das Methanol-Wasser-Gemisch jedoch zum Spülen der Säulen im Anschluss an das Packen verwendet.

Um die Aufnahme von Kohlendioxid aus der Luft zu verhindern, wurden die Vorratsgefäße der beiden IC-Eluenten mit einem Trockenrohr versehen, das mit Natriumhydroxid-Plätzchen und wasserfreiem Calciumchlorid gefüllt war.

11.4.2. Herstellung der Polymere nach dem *Ugelstad*-Verfahren

Die Herstellung der sphärischen Trägermaterialien ist in drei verschiedene Phasen unterteilt: Nach dem Vorquellen der Saatlatices folgen der Quellschritt und zuletzt die Polymerisation der Partikel. Anschließend wird die Synthese abgebrochen und es erfolgt die Aufarbeitung des Syntheseproduktes.

An dieser Stelle wird die an die Dissertation von *S. Schütze* angelehnte Basisvorschrift für Ansatzgröße „1“ (AG 1), einen 1,5-Liter-Ansatz (Reaktoren „B“ und „C“ in Abbildung 4-7), mit einem 1- μ m-Saatlatex, der mit 200 ml organischer Phase auf ca. 4,6 μ m gequollen wird, beschrieben [5]. Abgesehen von der Menge an Vorquellemulsion, die nach unten hin durch das Volumen des Hochdruckhomogenisators begrenzt wird, können die Reagenzmengen stöchiometrisch auf größere oder kleinere Ansätze umgerechnet werden. Die Rührerdrehzahlen müssen angepasst werden, wenn andere Reaktoren oder Saatlatices mit kleineren Partikeldurchmessern verwendet werden (vergleiche Tabelle 6-9).

Bevor das Verfahren ausführlich beschrieben wird, erfolgt vorab eine tabellarische Übersicht und es werden einige Bilder zum apparativen Aufbau gezeigt. Die in Tabelle 11-9 beschriebene Menge an Vorquellemulsion ist ausreichend für zwei Ansätze der Ansatzgröße 1 oder einen Ansatz der Ansatzgröße 2.

Tabelle 11-10 gibt den Ablauf der gesamten Standard-Synthese wieder. In Abschnitt 6 wurden mit den Rührerdrehzahlen, den eingesetzten Saatlatices sowie deren eingesetzter Menge und der Menge an organischer Phase bereits die wichtigsten Parameter der durchgeführten Einzelsynthesen aufgeführt.

Tabelle 11-9: Herstellung der Vorquellemulsion für die Standardsynthese von PS/DVB-Partikeln nach dem Ugelstad-Verfahren.

Parameter	AG 1 und AG 2		
Einwaage*	17,36 g Perkadox SE-8 2,20 g SDS 62,4 g H ₂ O		
Aufarbeitung	Magnetrührer:	318 K 15 min	
	Ultraturrax:	316 K modifizierte Einstellung: 24 min bei Stufe 1 bis 6 ideal:	anfängliche Einstellung: 22 min bei Stufe 1 bis 5 ideal:
	S1 (11.000 min ⁻¹)	1 min	1 min
	S2 (13.000 min ⁻¹)	1 min	1 min
	S3 (16.000 min ⁻¹)	1 min	1 min
	S4 (19.000 min ⁻¹)	1 min	10 min
	S5 (22.000 min ⁻¹)	10 min	9 min
	S6 (24.000 min ⁻¹)	10 min	
	Hochdruckhomogenisator:	308 K 5 min bei offenem Spalt 30 min bei 500 bar 90 min bei 700 bar	

* Die Mindesteinwaage ist vom Innenvolumen des Spalthochdruckhomogenisators abhängig.

Tabelle 11-10: Übersicht der Standardsynthese von PS/DVB-Partikeln nach dem Ugelstad-Verfahren.

Synthesestufe	Parameter	AG 1	AG 2	Rührereinstellung	
				AG 1	AG 2
Vorbereitung	Vorlage*	146 ml H ₂ O 25 ml Saatlatex 303 K	292 ml H ₂ O 50 ml Saatlatex 303 K	150 rpm	100 rpm
Vorquellen	Vorquellemulsion	20 ml	40 ml	150 rpm	100 rpm
	Transportmittel (wird später entfernt)	10 ml Aceton, 30 ml H ₂ O	20 ml Aceton, 60 ml H ₂ O	300 rpm	175 rpm
	Dauer	12 – 13,5 h	12 – 13,5 h	150 rpm	100 rpm
Quellen	Hilfsstoffe	1,0 g SDS 0,6 g Berol 267 100 + 200 ml H ₂ O	2,0 g SDS 1,2 g Berol 267 200 + 400 ml H ₂ O	200 rpm	175 rpm
	Pause	30 min	30 min		
	organische Phase	130 ml Toluol 70 ml DVB (55%) 100 ml H ₂ O	260 ml Toluol 140 ml DVB (55%) 200 ml H ₂ O	250 rpm	200 rpm
	Dauer	2 – 2,5 h	2 – 2,5 h	200 rpm	175 rpm
Polymerisation	Hochheizen	ca. 18 min	ca. 18 min	200 rpm	175 rpm
	Polymerisation	338 K 22 – 24 h	338 K 22 – 24 h	460 rpm	500 rpm
	Trommsdorff -Effekt	nach ca. 3 h** 0,5 – 1,0 g SDS 100 ml H ₂ O	nach ca. 3 h** 1,0 g SDS 100 ml H ₂ O	460 - 600 rpm und zurück	500 - 1000 rpm und zurück
Aufarbeitung		Absaugen der Flüssigkeit Spülen mit Wasser, Ethanol und Aceton Trocknen bei 333 K			

*Zusammensetzung hängt vom jeweiligen Saatlatex bzw. den Ergebnissen der Saatlatexeinstellung ab;

AG 1: Saatlatex + H₂O = 171 ml; AG 2: Saatlatex + H₂O = 342 ml;

** Zeitpunkt hängt vom Saatlatex (und ggf. variierten Synthesebedingungen) ab.

In Abbildung 11-10 ist der Aufbau des Reaktors „C“ abgebildet. Abbildung 11-11 zeigt den dabei verwendeten Einfüllstutzen. Im linken Teil von Abbildung 11-12 lässt sich die Position des Glasrührers im Reaktor erkennen. Der Rührer wird im Detail im rechten Teil der Abbildung gezeigt.

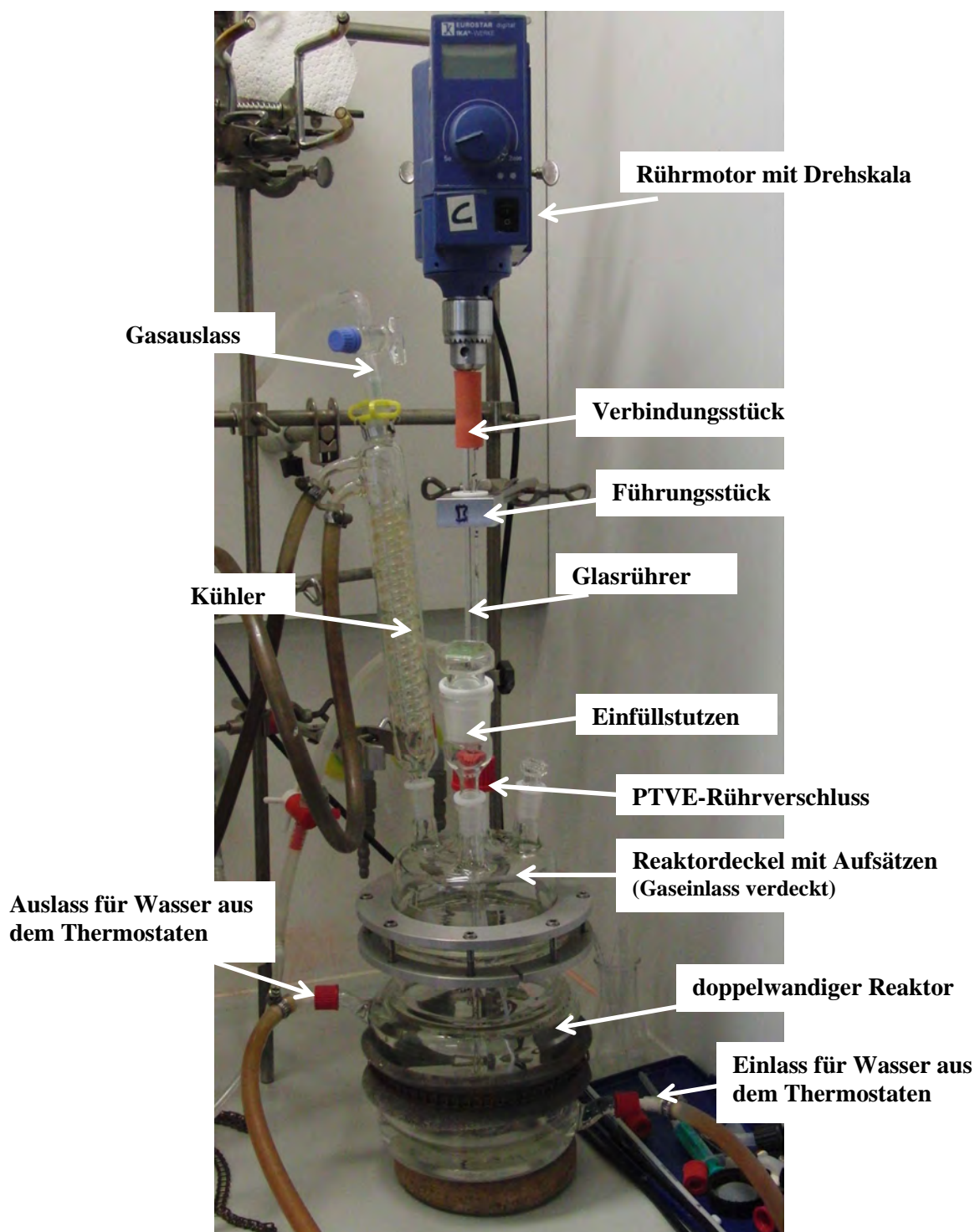


Abbildung 11-10: Versuchsaufbau für die *Ugelstad*-Synthese im 1,5-Liter-Reaktor „C“ (Sonderanfertigung der Glaswerkstatt der Universität Kassel).



Abbildung 11-11: Für das Zugeben der einzelnen Komponenten verwendeter Einfüllstutzen (Sonderanfertigung der Glaswerkstatt der Universität Marburg).

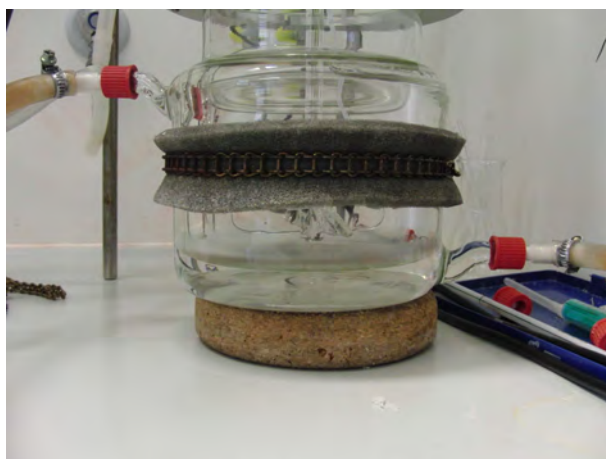


Abbildung 11-12: links: Positionierung des Rührers im Reaktor; rechts: Verwendeter Glasrührer (Sonderanfertigung der Glaswerkstatt der Universität Hannover).

Vorquellschritt

Zunächst wurde der Reaktor auf 303 K thermostatisiert und anschließend mit 146 ml Reinstwasser befüllt. Das Wasser sollte entweder am Vortag abgefüllt oder im Ultraschallbad entgast worden sein, damit nicht zu viel Sauerstoff enthalten ist. Zusätzlich fand ein Entgasen des Wassers im Reaktor statt. Dazu wurde bei einer Rührdrehzahl von 150 rpm für mindestens 10 min mittels einer langen Gaskapillare Argon durch das Wasser geleitet.

Währenddessen wurde der Saatlatex vorbereitet, indem er zunächst manuell geschwenkt wurde, bis sich etwaig abgesetztes Material vom Boden löste. Schütteln wurde aufgrund der Instabilität der Latexteilchen vermieden. Dann wurde der Latex 15 min lang in einem mit Eiswasser versetzten Ultraschallbad homogenisiert.

Vor der Zugabe des Latex in den Reaktor wurde die lange Gaskapillare gegen eine kurze getauscht, so dass der Gasstrom fortan nur noch über die Flüssigkeit, und nicht mehr hindurch, geleitet wurde.

Die zuzugebende Latexmenge musste, wie in Abschnitt 5.2.3 beschrieben, für jeden neuen Latex individuell ermittelt werden. Die Basissynthese geht von 25 ml Latex aus. Die Volumina von Reinstwasser und Saatlatex sollen insgesamt 171 ml ergeben.

Parallel zur Thermostatisierung wurde die Vorquellemulsion vorbereitet. Zunächst wurden 17,36 g des Radikalstarters „Perkadox SE8“ mit 2,20 g Natriumdodecylsulfat und 62,40 g Reinstwasser in einem 250-ml-Becherglas abgewogen, wobei die maximal erlaubte Abweichung von *S. Schütze* mit jeweils 1% angegeben war. Die so angesetzte Menge an Vorquellemulsion war auch für zwei parallel durchgeführte Ansätze ausreichend.

Der erste Homogenisierungsschritt erfolgte auf einem Magnetrührer. Das Gemisch wurde dabei 15 min lang kräftig gerührt und währenddessen durch ein Wasserbad auf 318 K erwärmt. Anschließend wurde die Vorquellemulsion bei 316 K mit einem Dispergiergerät

(Ultra Turrax T25, IKA) noch feiner homogenisiert. Die idealen Rührparameter sind in Tabelle 11-11 angegeben. Abhängig davon wie stark die Emulsion schäumte oder spritzte, wurden die Rührzeiten und -stufen gegebenenfalls angepasst. Dabei wurde stets versucht, so lange wie möglich mit einer möglichst hohen Drehzahl zu rühren. Um dies besser zu ermöglichen, wurde die Emulsion in ein 450-ml-Becherglas umgefüllt. Der Rührstab des Dispergiergerätes wurde dann so im Becherglas positioniert, dass er einerseits nicht den Boden berührte und sich andererseits nicht ganz im Mittelpunkt des Becherglases befand.

Insgesamt fand dieser Homogenisierungsschritt mindestens 20 min lang statt.

Bei den Synthesen in 2008 wurde auf die Benutzung der höchsten Rührstufe verzichtet. Bei den Synthesen unter Verwendung von Saatlatices mit kleineren Partikeldurchmessern wurde sie jedoch hinzugenommen, um die Vorquellemulsion noch feiner zu verteilen, bevor sie in den Hochdruckhomogenisator umgefüllt wurde. Diese noch feinere Verteilung sollte eine verbesserte Aufnahme der Emulsion in die kleinen Saatlatexpartikel ermöglichen.

Tabelle 11-11: Einstellungen des Dispergiergerätes.

Stufe	Dauer (ideal)	Dauer (real)
S1 (11.000 min ⁻¹)	1 min	1 min
S2 (13.000 min ⁻¹)	1 min	1 min
S3 (16.000 min ⁻¹)	1 min	1 min
S4 (19.000 min ⁻¹)	1 min	1 – 10 min
S5 (22.000 min ⁻¹)	10 min	1 – 10 min
S6 (24.000 min ⁻¹)	10 min	0 – 10 min
Gesamtdauer:	24 min	mindestens 20 min

Derart vorbereitet konnte die Vorquellemulsion schließlich im letzten Schritt noch feiner verteilt werden. Dazu wurde sie in das Vorratsgefäß des in Abbildung 11-13 gezeigten Spalthochdruckhomogenisators (Haskel, USA) überführt. Im Schlauchstück, das vom Vorratsgefäß zum Spalt führte, befand sich bidestilliertes Wasser.

Zunächst wurde die Emulsion 5 min lang durch den offenen Spalt gepumpt. Anschließend wurde der Spalt mit dem in Abbildung 11-14 gezeigten Handrad soweit geschlossen, dass der Systemdruck auf ca. 50 MPa anstieg. Das System war auf 308 K temperiert, um ein zu starkes Erwärmen der Emulsion während des Pressens durch den Spalt zu vermeiden.

Nach 30 min wurde der Spalt dann weiter verengt, so dass ein Druck von ca. 70 MPa entstand. Die Emulsion verblieb nun solange im Hochdruckhomogenisator, bis unter dem Lichtmikroskop keine größeren Tropfen mehr erkennbar waren. Dies war nach etwa 90 min der Fall. Da es vorkommen konnte, dass der Spalt verstopfte, war eine dauerhafte Überwachung des Homogenisierens unbedingt notwendig.

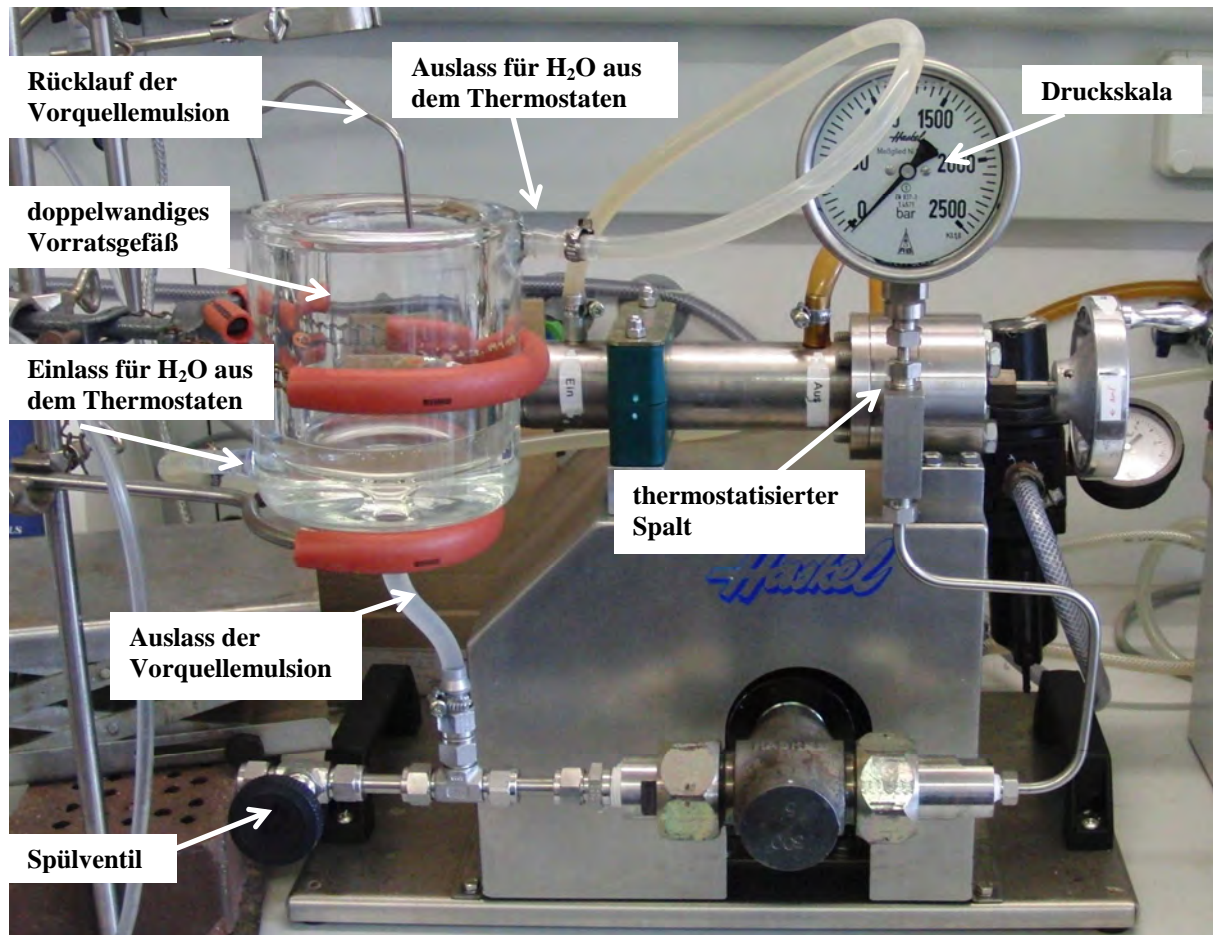


Abbildung 11-13: Aufbau des Spalthochdruckhomogenisators.

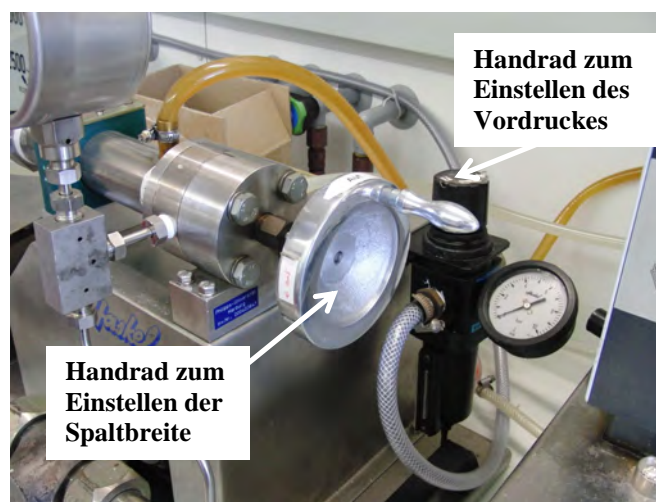


Abbildung 11-14: Handrad zum Einstellen der Spaltbreite und Einheit, in der der Spalt liegt.

In Abbildung 11-15 lässt sich anhand der Tropfengröße bei gleicher Vergrößerung erkennen, wie die Vorquellemulsion im Verlauf der Homogenisierungsschritte immer feiner wird. Links im Bild wird die Vorquellemulsion nach der Behandlung im Dispergiergerät gezeigt; die rechts gezeigte Probe wurde aus dem Spalthochdruckhomogenisator entnommen.

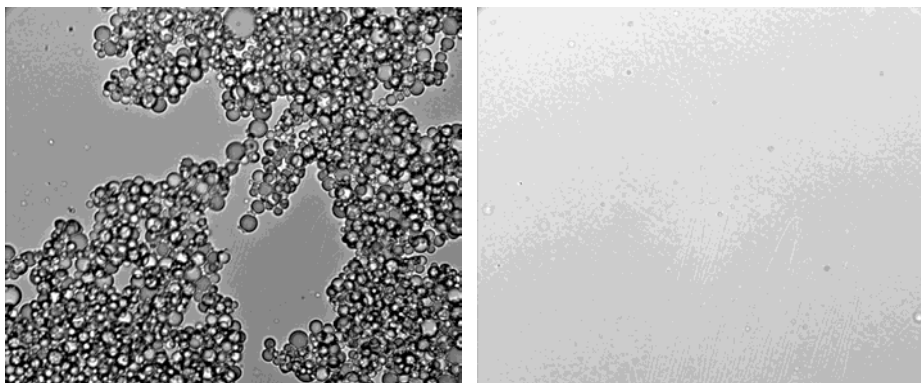


Abbildung 11-15: Homogenisation der Vorquellemulsion; links: Probe nach dem Dispergieren; rechts: aus dem Spalthochdruckhomogenisator entnommene Probe; 500fache Vergrößerung.

Nachdem die Vorquellemulsion so vorbereitet worden war, wurde sie direkt aus dem Spalt kommend in einen erwärmten Messzylinder¹ aufgenommen, zum Reaktor transportiert und mittels einer Vollpipette hinein gegeben. Bei der normalen Synthese wurden 20 ml der Vorquellemulsion benötigt.

Da die Vorquellemulsion durch den enthaltenen Radikalstarter ein relativ aggressives Medium ist, musste der Hochdruckhomogenisator möglichst bald gereinigt werden, nachdem das benötigte Aliquot an Vorquellemulsion entnommen worden war. Dazu wurde zunächst die Emulsion abgelassen und der Homogenisator gleichzeitig mit Aceton befüllt, ohne ihn trocken laufen zu lassen. Rückstände der Emulsion wurden von der Wandung abgerieben und mit Aceton weggespült. Anschließend wurde das Vorratsgefäß des Homogenisators mit Ethanol befüllt und das System bei offenem Spalt gespült. Um festsitzende Reste der Emulsion zu beseitigen, wurde der Spalt zwischendurch mehrmals kurz geschlossen und sofort wieder geöffnet. Der dabei entstehende Schlag löste noch vorhandene Emulsionsreste.

Während der Hochdruckhomogenisator mit Aceton befüllt wurde, konnte sich die Vorquellemulsion bei einer Rührgeschwindigkeit von 150 rpm im Reaktor verteilen. Dann wurde die Rührdrehzahl auf 300 rpm erhöht und ein Gemisch aus 10 ml Aceton und 30 ml Reinstwasser zugetropft. Das Aceton diente als Transportmittel, damit der nicht wasserlösliche Radikalstarter in die Saatlatexpartikel gelangen konnte.

Im Anschluss an die Zugabe wurde die Rührdrehzahl wieder auf 150 rpm eingeregelt und das Vorquellen der Partikel fand in den nächsten 12 bis 13,5 Stunden statt.

Der Hochdruckhomogenisator wurde nach der Zugabe des Transportmittels wieder auf Wasser umgespült. Er wurde dann mit mindestens einem Liter bidestillierten Wassers gespült. Anschließend wurde das Vorratsgefäß wieder mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt. Über Nacht wurde der Homogenisator zwar abgestellt, jedoch wurde der Thermostat angelassen, um zu vermeiden, dass Emulsionsreste während dieser Zeit fest werden könnten.

Nach Beendigung der Vorquellzeit wurde das Aceton innerhalb von 15 min am Vakuum bei ca. 25 kPa entfernt, da es die weitere Synthese stören könnte. Während dieser Zeit wurde der Hochdruckhomogenisator mit mindestens einem Liter bidestilliertem Wasser gespült.

¹ Der Messzylinder wurde im Trockenschrank auf 333 K erwärmt und nach dem Herausnehmen ca. 2 min lang bei Raumtemperatur stehen gelassen, bevor er mit der Vorquellemulsion befüllt wurde.

Quellschritt

Nachdem das Aceton entfernt worden war, wurde die Rührdrehzahl auf 200 rpm eingestellt. Anschließend wurde ein zuvor mittels eines Magnetrührers homogenisiertes Gemisch aus 1,0 g Natriumdodecylsulfat, 0,6 g Berol 267 und 100 ml Reinstwasser über einen Einfüllstutzen zugegeben. Im verwendeten Becherglas und im Einfüllstutzen verbliebene Reste wurden anschließend mit 200 ml Reinstwasser in den Reaktor gespült.

Nach einer Ruhepause von 30 min konnte die organische Phase, bestehend aus 70 ml 55%igem DVB und 130 ml Toluol, zugetropft werden. Dazu wurde die Rührgeschwindigkeit auf 250 rpm erhöht. Das Gemisch wurde so über einen Tropftrichter zugegeben, dass gerade eben ein dünner Strahl entstand. Der Tropftrichter wurde anschließend mit 100 ml Reinstwasser nachgespült und die Drehzahl wieder auf 200 rpm gesenkt.

Die Quellzeit betrug zwei bis zweieinhalb Stunden. Währenddessen konnte eine deutliche Größenzunahme der Polymerpartikel beobachtet werden (s. Abb. 11-16).

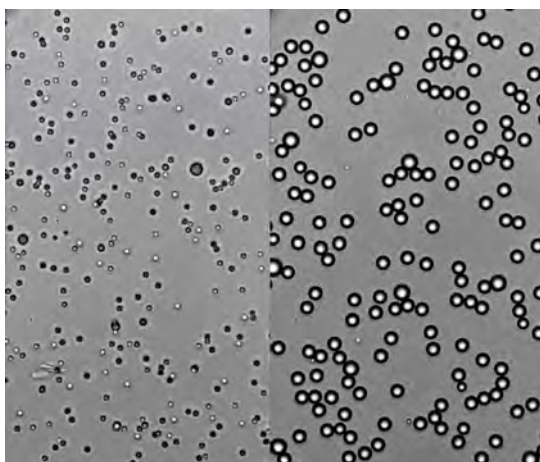


Abbildung 11-16: Volumenzunahme durch Zugabe von organischer Phase; links: vorgequollener Saatlater; rechts: nach Zugabe von 195 ml organischer Phase und ca. zweistündiger Quellzeit.

Polymerisation

Nachdem die Quellphase abgeschlossen worden war, wurde die Temperatur am Thermostaten von 303 K auf 338 K erhöht. Innerhalb der nächsten ca. 20 min stieg die Temperatur bis zum gewünschten Wert an. Wenn die Soll-Temperatur erreicht worden war, wurde die Rührerdrehzahl auf 460 rpm erhöht.

Das Reaktionsgemisch musste während der nächsten Stunden beobachtet werden. Denn nach einiger Zeit kam es zu einem Verklumpen der Partikel, was mit einem Absinken des Volumens und einer Phasentrennung einherging. Die Suspension, die zuvor strahlend weiß erschien, entfärbte sich geringfügig. An einem in den Reaktor getauchten Glasstab waren große Agglomerate erkennbar, die auch unter dem Mikroskop sichtbar waren, wie beispielsweise Abbildung 11-17 zeigt. Der Effekt wird „Trommsdorff-Effekt“ genannt.

Um einem zu starken Verklumpen entgegen zu wirken, wurden 0,5 - 1,0 g Natriumdodecylsulfat in 100 ml Reinstwasser zugegeben und die Rührdrehzahl in kurzen Intervallen von 460 rpm auf 600 rpm erhöht und direkt wieder zurück gestellt. In den ersten Synthesen wurden außerdem weitere 100 ml Reinstwasser zugegeben. Später wurde dies auf Anraten von S. v. d. Kruijs nicht mehr getan [141].

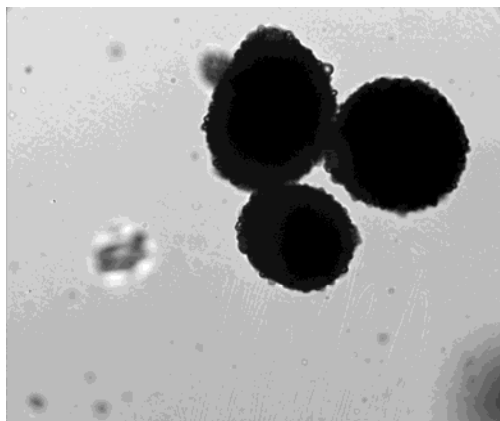


Abbildung 11-17: Bildung von Agglomeraten im Verlauf der Polymerisation.

Nach 22 bis 24 Stunden wurde der Thermostat abgeschaltet und das Polymer innerhalb einer Stunde aufgearbeitet, wie es im Folgenden beschrieben wird.

Aufarbeitung des Syntheseproduktes

Der Reaktor wurde aufgeschraubt und das oben aufschwimmende Polymer in eine Porzellannutsche überführt und abfiltriert. Dabei wurde es erst mit Reinstwasser und danach mit Ethanol jeweils solange gewaschen, bis keine Trübung der Waschlösung mehr auftrat. Anschließend wurde das abfiltrierte Produkt mit etwas Aceton gewaschen, um den folgenden Trocknungsprozess zu beschleunigen.

Bevor die Porenextraktion, wie unter Abschnitt 11.4.3 beschrieben, vorgenommen werden konnte, wurde das Rohpolymer ca. eine Woche bei 333 K im Trockenschrank getrocknet.

11.4.3. Aufarbeitung der Rohpolymere

Bevor das hergestellte Material als chromatographische Phase eingesetzt und gegebenenfalls noch funktionalisiert werden konnte, musste es vorbereitet werden. Das Rohmaterial wurde dafür zunächst einer Porenextraktion mit Toluol und 1,2-Dichlorpropan unterzogen, um die Poren von Syntheserückständen zu befreien. Anschließend wurde es durch Sieben von Verunreinigungen und Agglomeraten befreit.

Porenextraktion der Rohpolymere

Nach der Synthese sollten Edukt- und Porogenreste aus den Poren entfernt werden. Dafür wurde das Polymer einer mehrstufigen Extraktion unterzogen. Um die mechanische Belastung auf das Material dabei möglichst gering zu halten, wurde zum Rühren jeweils ein Hantelrührfisch (s. Abbildung 6-39) mit verminderter Auflagefläche verwendet.

Etwa 60 g des Polymers wurden in 1000 ml destilliertem Toluol suspendiert und 24 Stunden lang unter Rückflusskühlung gekocht. Anschließend wurde das Material abfiltriert, mit Toluol gewaschen, wieder mit 1000 ml Toluol versetzt und noch einmal 24 Stunden lang *refluxiert*. Es folgte ein erneutes Abfiltrieren und Waschen. Dann wurde das Polymer in 1000 ml 1,2-Dichlorpropan suspendiert und wieder unter Rückflusskühlung gekocht. Auch dieser letzte Schritt des Auskochens dauerte 24 Stunden.

Das abfiltrierte und gewaschene Material wurde im Anschluss an die erfolgte Porenextraktion mindestens eine Woche lang bei 333 K getrocknet.

Sieben der Rohpolymere

Das noch nicht funktionalisierte Polymer wurde in Ethanol aufgeschlämmt und ca. 15 min lang im mit Eis gekühlten Ultraschallbad homogenisiert. Größere Agglomerate lösten sich so auf.

Im ersten Siebschritt wurde die Suspension auf ein Sieb mit einer Maschenweite von 71 μm geschüttet und mittels eines weichen Gummischabers und viel Ethanol durch das Sieb gespült bzw. gestrichen. Im Idealfall verblieben nur große Agglomerate und bei der Synthese entstandener Abrieb der Teflondichtungen auf diesem groben Sieb.

Das derart vorgesiebte Material wurde anschließend auf ein 20- μm -Sieb gegeben, wo in gleicher Weise damit verfahren wurde. Der Teil des Materials, der nicht durch diese Maschenweite hindurch ging, wurde verworfen.

Bei Chargen, die sich sehr schlecht sieben ließen, wurde das Material zwischendurch vom Sieb entfernt, nochmals aufgeschlämmt und ggf. erneut mehrmals im Ultraschallbad behandelt.

Bevor das gesiebte Material funktionalisiert werden konnte, musste das Ethanol restlos entfernt werden. Darum wurde das Material abfiltriert und ca. zwei Wochen lang bei 333 K getrocknet.

Die Auswirkung des Siebens auf die Qualität der PS/DVB-Chargen wird in Abschnitt 6.5.2 beschrieben.

11.4.4. Vorbereiten der Polymere als REM-Proben

Die zu untersuchenden Polymere wurden zunächst mit einem Spatel homogenisiert. Anschließend wurden kleine Aliquote entnommen und auf Objektträger aufgebracht. Diese Proben wurden mittels eines zweiten Objektträgers leicht zerrieben, um Agglomerate, die sich beim Trocknen gebildet hatten, zu entfernen.

Nun wurden die Proben auf erwärmte Träger, die zuvor mit einer Wachsschicht (Tempfix Kleber, Plano GmbH, Wetzlar, Deutschland) versehen worden waren, gestäubt und durch Klopfen des Trägers möglichst gleichmäßig verteilt. Ein mit dem Wachs überzogener Träger ist in der folgenden Abbildung dargestellt.



Abbildung 11-18: Probenträger zur Aufnahme rasterelektronenmikroskopischer Bilder von Polymer- und Saatlatex-Proben.

Wenn die Träger beim Belegen noch zu warm waren, kam es vor, dass die Partikel im Wachs versanken, wie es in Abb. 11-19 zu sehen ist.

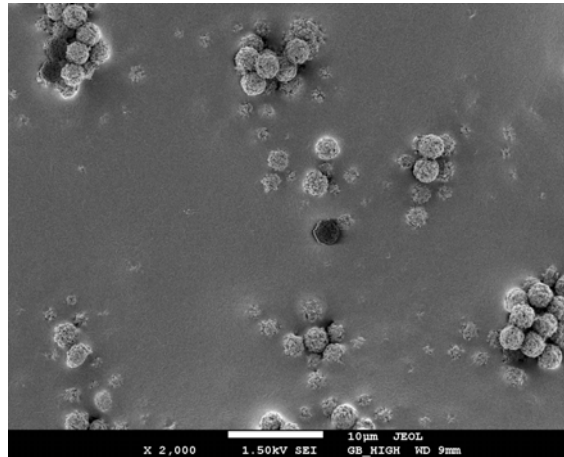


Abbildung 11-19: Im warmen Trägerwachs versunkene Partikel der Charge „KSP030609_C1“.

Bevor die beladenen Träger 90 bis 120 Sekunden lang mit Platin bedampft werden konnten, wurden sie gründlich mit Pressluft abgeblasen, um zu vermeiden, dass lose Teilchen auf dem Träger verblieben. Denn diese könnten sich im Rasterelektronenmikroskop vom Träger lösen und den Detektor verunreinigen.

Wurde das Polymer auf Träger aufgebracht, deren Wachsschicht bereits zu stark abgekühlt war, haftete das Material nicht. In Abbildung 11-20 treten an den Stellen, wo Polymerpartikel sich beim Abpusten mit Pressluft vom Träger gelöst haben, kreisförmige Abdrücke auf.

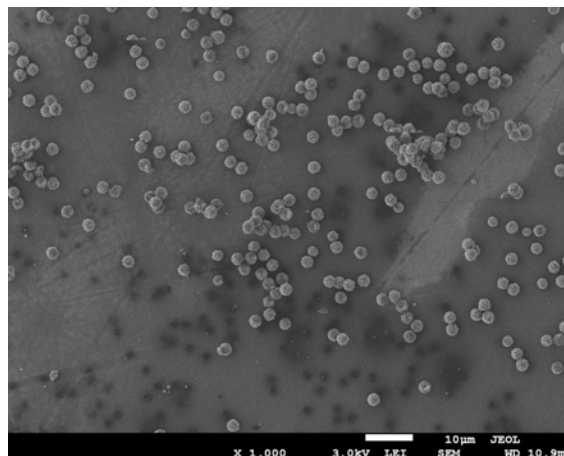


Abbildung 11-20: Aufnahme der Polymercharge „KSP030609_C1“, worauf zu erkennen ist, dass einige Polymerpartikel weggepustet worden sind.

11.4.5. Untersuchung der Polymere mittels REM

Die vorbereiteten Träger wurden nach dem Bedampfen in das Gerät eingebracht (7500F, Firma JEOL, Japan). In der Regel wurde bei 1,5 kV im GB_High-Modus (Einstellung „SEI“ oder „LEI“) gemessen, wie es auf der Leiste in Abbildung 11-5 zu sehen ist. Der gewählte Abstand vom Detektor zum Träger wurde an die benötigte Auflösung angepasst und lag zwischen 3 mm und 15 mm.

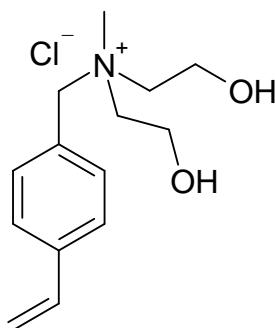
Übersichtsaufnahmen, bei denen Agglomerate, zerstörte Teilchen und das Verhältnis von normal großen zu sehr kleinen oder sehr großen Teilchen sichtbar wurden, wurden bei geringen Vergrößerungen gemacht. Die unten beschriebene Größenermittlung wurde aus Aufnahmen in 2.000facher und 5.000facher Vergrößerung vorgenommen. Es wurde immer versucht, eine hohe Zahl an Partikeln zu erfassen. Bei gut vorbereiteten Proben, welche eine dichte Monolage an Partikeln auf dem Träger aufwiesen, konnte dies mit relativ wenigen

Aufnahmen geschehen, während bei Trägern mit wenigen verbliebenen oder versunkenen Partikeln entsprechend mehr Aufnahmen gemacht werden mussten.

Die Ermittlung der mittleren Partikeldurchmesser geschah wie in Abschnitt 11.3.6 beschrieben: Der am häufigsten auftretenden Durchmesser wurde anhand eines Grafikprogrammes ermittelt. Der Mittelwert wurde dann aus denjenigen Messergebnissen, die sich nicht um mehr als 5% vom häufigsten Durchmesser unterschieden, gebildet.

Die anderen Partikelgrößen wurden herangezogen, wenn es um die Partikelgrößenverteilung und um das Verhältnis des größten zum kleinsten Partikel ging. Wenn in einer Charge Sekundärpartikel auftraten, wurden diese bei der Auswertung der Größenverteilung nicht berücksichtigt, da es sich bei ihnen nicht um das eigentliche Syntheseprodukt handelt.

11.4.6. Synthese von N-Vinylbenzyl-N,N,Ndiethanolmethyllumoniumchlorid (VB-DEMA)



In einem ausgeheizten 250-ml-Dreihalskolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 22,0 ml 4-Vinylbenzylchlorid (90%ig; 140,5 mmol; 1,0 eq) in 60 ml getrocknetem 1,2-Dichlormethan vorgelegt. Diese Lösung wurde 15 min lang bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wurden über einen Tropftrichter mit Gasaustauscher über einen Zeitraum von 195 min 41,0 ml gelbes, dickflüssiges N-Methyldiethanolamin (350,7 mmol; 2,5 eq) sehr langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch färbte sich dabei orange und erwärmte sich.

Nach dem Zutropfen wurde das Reaktionsgemisch für 92 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde weitere 67 min bei Temperaturen zwischen 318 K und 328 K *refluxiert*.

Zum Abbrechen der Reaktion wurde die Lösung in ein Becherglas überführt und portionsweise mit Aceton versetzt. Dabei wurde das Ausfallen eines weißen Feststoffes beobachtet. Als bei weiterer Zugabe von Aceton (insgesamt ca. 240 ml) kein Ausfallen des Produktes mehr zu sehen war, wurde Diethylether in kleinen Portionen zugegeben. Es fiel dabei weiterer Feststoff aus. Nach der Zugabe von etwa 140 ml Diethylether konnte kein weiteres Ausfallen des Produktes festgestellt werden. Daraufhin wurde das Produkt abgesaugt und solange mit Aceton gespült, bis es rein weiß erschien.

Das Filtrat wurde mit Diethylether auf Vollständigkeit des Fällens untersucht, wobei kein weiterer Feststoff mehr auftrat.

Anschließend wurde das Produkt in einen Stickstoffkolben überführt und am Hochvakuum getrocknet. Die Auswaage des Produktes ergab eine Menge von 38,93 g. Dies entspricht bezogen auf die Menge am eingesetzten Edukt 4-Vinylbenzylchlorid einer Ausbeute von 102%. Das heißt, dass die Trocknung unvollständig war. Da jedoch für alle Synthesen dieselbe Charge VB-DEMA verwendet wurde, ist dies unerheblich.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D_2O): δ = 7,49-7,37 (dd, 4 H, J = 8,2, 27,9 Hz, 4 x $-\text{CH}_{\text{ar}}$), 6,75-6,65 (dd, 1 H, J = 11,0, 17,7 Hz, $=\text{CH}$), 5,81 (d, 1 H, J = 17,7 Hz, $=\text{CH}$), 5,28 (d, 1 H, J = 11,4 Hz, $=\text{CH}$), 4,51 (s, 2H, $-\text{CH}_2$), 3,98-3,96 (m, 4H, 2 x $-\text{CH}_2$), 3,54-3,34 (m, 4 H, 2 x $-\text{CH}_2$), 2,96 (s, 3 H, $-\text{CH}_3$).

11.4.7. Funktionalisierung der Polymere durch eine Pfropfpolymerisation mit VB-DEMA

Die Pfropfpolymerisation wurde in zwei verschiedenen Ansatzgrößen durchgeführt. Zunächst wurden 3-g-Ansätze nach Variante A durchgeführt. Auf Anraten von A. Rieß wurden später auf Variante B zurückgegriffen [146]. Die 8-g-Ansätze, die für die meisten PS/DVB-Chargen durchgeführt wurden, fanden alle nach Variante C statt.

Im Folgenden werden die drei Varianten allgemein beschrieben. Auf syntheseübliche Abweichungen wird dabei nur für die final untersuchten Polymerchargen eingegangen. Dabei stehen besonders die 8-g-Ansätze im Vordergrund der Betrachtung, da hier die Syntheseansätze aufgrund der erhaltenen Messergebnisse der zugehörigen 3-g-Ansätze aktiv variiert wurden.

Variante A

Der in Abbildung 11-21 gezeigte doppelwandige 250-ml-4-Hals-Reaktor wurde über ein Wasserbad mit Einhängethermostat auf 343 K bis 344 K temperiert.

Währenddessen wurden 3,0 g des zu funktionalisierenden Polymers abgewogen und größere Klumpen mit einem Spatel zerdrückt. Anschließend wurde das Polymer mit 20 ml destilliertem Ethanol versetzt und 5 bis 10 min auf dem Magnetrührer suspendiert, so dass keine Klumpen mehr erkennbar waren. Danach wurde die Suspension mit 70 ml Reinstwasser, welches zuvor entweder im Ultraschallbad oder bei ca. 20 kPa am Vakuum entgast worden war, in den Reaktor überführt. Dabei wurde darauf geachtet, dass möglichst wenig Polymer im Becherglas oder an der Wandung des Reaktors verblieb.



Abbildung 11-21: 4-Hals-Reaktor für die Funktionalisierung der sphärischen PS/DVB-Chargen mittels Pfropfpolymerisation.

Die Suspension wurde nun 20 min lang auf Rührstufe „5“ gerührt, um die Reaktionstemperatur zu erreichen. Es wurde ein Hantelrührfisch verwendet. Außerdem wurde die weiße Suspension mittels eines eingeleiteten Argonstroms entgast.

Nach dem Beenden der Temperierungsphase wurde der Gasstrom reduziert. Es folgte die Zugabe des Monomers VB-DEMA, das zuvor nach der in Abschnitt 11.4.6 beschriebenen Vorschrift synthetisiert worden war. 0,6713 g (ca. 2,47 mmol; 1,0 eq.) davon waren zuvor in 5 ml entgastem Reinstwasser gelöst worden. Die Zugabe erfolgte mittels einer Pasteur-Pipette. Das Reaktionsgemisch wurde nun unter Rühren für weitere 15 min temperiert.

In der Zwischenzeit wurden 0,7353 g (2,69 mmol; 1,1 eq.) des Radikalstarters Kaliumperoxodisulfat in ein Wägeschälchen abgewogen. Auftretende Klumpen wurden mit einem Spatel zerdrückt. Nach Beenden der Temperierungsphase wurde der Radikalstarter zügig in fester Form in den Reaktor geschüttet, wobei das Wägeschälchen und der Trichter mit 5 ml Reinstwasser nachgespült wurden. Die Rührstärke wurde nun auf „4“ zurückgedreht. Die Polymerisation wurde nach 240 min abgebrochen, indem die Suspension in ein Becherglas, das mit 600 ml Reinstwasser gefüllt war, überführt wurde.

Anschließend wurde der Feststoff mittels eines Blaubandfilter abgenutscht, mit Reinstwasser und anschließend mit 7,5 mmol/l Natriumcarbonatlösung (vgl. Tabelle 11-8) gewaschen und schließlich in ein Schraubdeckelglas überführt. Dort wurde der Feststoff in 25 ml der Carbonatlösung suspendiert und so gelagert.

Variante B

Der in Abbildung 11-21 gezeigte doppelwandige 250-ml-4-Hals-Reaktor wurde über ein Wasserbad mit Einhängethermostat auf 343 K bis 344 K temperiert.

Währenddessen wurden 3,0 g des zu funktionalisierenden Polymers abgewogen und größere Klumpen mit einem Spatel zerdrückt. Anschließend wurde das Polymer mit 20 ml destilliertem Ethanol versetzt und 5 bis 10 min auf dem Magnetrührer suspendiert, so dass keine Klumpen mehr erkennbar waren. Danach wurde die Suspension mit 70 ml Reinstwasser, welches zuvor entweder im Ultraschallbad oder bei ca. 20 kPa am Vakuum entgast worden war, in den Reaktor überführt. Dabei wurde darauf geachtet, dass möglichst wenig Polymer im Becherglas oder an der Wandung des Reaktors verblieb.

Die Suspension wurde nun 20 min lang auf Rührstufe „5“ gerührt, um die Reaktionstemperatur zu erreichen. Es wurde ein Hantelrührfisch verwendet. Außerdem wurde die weiße Suspension mittels eines eingeleiteten Argonstroms entgast.

Nach dem Beenden der Temperierungsphase wurde der Gasstrom reduziert. Es folgte die Zugabe des Monomers VB-DEMA, das zuvor nach der in Abschnitt 11.4.6 beschriebenen Vorschrift synthetisiert worden war. 0,6713 g (ca. 2,47 mmol; 1,0 eq.) davon waren zuvor in 5 ml entgastem Reinstwasser gelöst worden. Die Zugabe erfolgte mittels einer Pasteur-Pipette, wobei Becherglas und Pipette mit 2 bis 3 ml Reinstwasser nachgespült wurden. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren für weitere 15 min temperiert.

In der Zwischenzeit wurden 0,7353 g (2,69 mmol; 1,1 eq.) des Radikalstarters Kaliumperoxodisulfat in ein Wägeschälchen abgewogen. Auftretende Klumpen wurden mit einem Spatel zerdrückt. Nach Beenden der Temperierungsphase, wurde der Radikalstarter zügig in fester Form in den Reaktor geschüttet, wobei das Wägeschälchen und der Trichter mit 2 bis 3 ml Reinstwasser nachgespült wurden. Es wurde dabei darauf geachtet, dass das Gesamtvolumen an Reinstwasser 80 ml nicht überstieg. Die Rührstärke wurde nun auf „4“ zurückgedreht.

Die Polymerisation wurde nach 240 min durch Absaugen der Suspension in eine im Eisbad gekühlte Absaugflasche abgebrochen. Direkt anschließend wurden 100 ml Reinstwasser in den Reaktor gegeben und ebenfalls in die Absaugflasche gesaugt. Der Teil des Polymers, der

nicht reagiert hatte, und sich somit aufgrund seiner Hydrophobie an der Reaktorwandung absetzte, wurde im Reaktor belassen.

Nachdem zusätzlich 100 ml Reinstwasser in die Saugflasche gegeben worden waren, wurde die Polymersuspension in ein Becherglas überführt und anschließend über einen Blaubandfilter abgesaugt und mit Reinstwasser gewaschen. Danach folgte eine Aufarbeitung des Materials, um verbliebenen Ethanol aus den Poren zu entfernen.

Dazu wurde das funktionalisierte Polymer zunächst möglichst quantitativ in 75 ml Reinstwasser überführt und 5 min lang durch Rühren auf einem Magnetrührer homogenisiert. Dann wurde der Rührer ausgeschaltet und die Suspension weitere 5 min stehen gelassen. Danach wurde das Polymer abfiltriert und gewaschen. Anschließend wurde die Prozedur noch einmal wiederholt.

Das Absaugen wurde dabei immer abgebrochen, bevor das Material trocken wurde, da sonst kein vollständiges Suspendieren mehr möglich gewesen wäre.

Nach dem nächsten Absaugen und Waschen wurde das Polymer in 75 ml einer 15 mmol/l Natriumcarbonatlösung aufgeschlämmt. Auf die fünfminütige Homogenisierungsphase folgten nun 30 min, innerhalb derer das Material sich absetzen konnte. Auch dieser Schritt wurde zweimal durchgeführt.

Schließlich wurde das Material in ein 50-ml-Schraubdeckelglas überführt und in 15 mmol/l entgaster Na_2CO_3 -Lösung (vgl. Tabelle 11-8) gelagert. Dabei wurde das Glas bis kurz unter den Rand befüllt, so dass sich ein Feststoffgehalt von ca. 10% ergab.

Variante C

Der in Abbildung 11-21 gezeigte doppelwandige 250-ml-4-Hals-Reaktor wurde über ein Wasserbad mit Einhängethermostat auf 343 K bis 344 K temperiert.

Währenddessen wurden 8,0 g des zu funktionalisierenden Polymers abgewogen und größere Klumpen mit einem Spatel zerdrückt. Anschließend wurde das Polymer mit 40 ml destilliertem Ethanol und versetzt 5 bis 10 min auf dem Magnetrührer suspendiert, so dass keine Klumpen mehr erkennbar waren. Danach wurde die Suspension mit 150 ml Reinstwasser, welches zuvor entweder im Ultraschallbad oder bei ca. 20 kPa am Vakuum entgast worden war, in den Reaktor überführt. Dabei wurde darauf geachtet, dass möglichst wenig Polymer im Becherglas oder an der Wandung des Reaktors verblieb.

Die Suspension wurde nun 20 min lang auf Rührstufe „5“ gerührt, um die Reaktionstemperatur zu erreichen. Es wurde ein Hantelrührfisch verwendet. Außerdem wurde die weiße Suspension mittels eines eingeleiteten Argonstroms entgast.

Nach dem Beenden der Temperierungsphase wurde der Gasstrom reduziert. Es folgte die Zugabe des Monomers VB-DEMA, das zuvor nach der in Abschnitt 11.4.6 beschriebenen Vorschrift synthetisiert worden war. 1,3426 g (ca. 4,94 mmol; 1,0 eq.) davon waren zuvor in 7 ml entgastem Reinstwasser gelöst worden. Die Zugabe erfolgte mittels einer Pasteur-Pipette, wobei Becherglas und Pipette mit 1 bis 2 ml Reinstwasser nachgespült wurden. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren für weitere 15 min temperiert.

In der Zwischenzeit wurden 1,4706 g (5,44 mmol; 1,1 eq.) des Radikalstarters Kaliumperoxodisulfat in ein Wägeschälchen abgewogen. Auftretende Klumpen wurden mit einem Spatel zerdrückt. Nach Beenden der Temperierungsphase, wurde der Radikalstarter zügig in fester Form in den Reaktor geschüttet, wobei das Wägeschälchen und der Trichter mit 1 bis 2 ml Reinstwasser nachgespült wurden. Es wurde dabei darauf geachtet, dass das Gesamtvolumen an Reinstwasser 160 ml nicht überstieg. Die Rührstärke wurde nun auf „4“ zurückgedreht.

Die Polymerisation wurde nach 240 min durch Absaugen der Suspension in eine im Eisbad gekühlte Absaugflasche abgebrochen. Direkt anschließend wurden zweimal je 100 ml Reinstwasser in den Reaktor gegeben und ebenfalls in die Absaugflasche gesaugt. Der Teil

des Polymers, der nicht reagiert hatte, und sich somit aufgrund seiner Hydrophobie an der Reaktorwandung absetzte, wurde im Reaktor belassen.

Nachdem zusätzlich 200 ml Reinstwasser in die Saugflasche gegeben wurden, wurde die Polymersuspension in ein Becherglas überführt und anschließend über einen Blaubandfilter abgesaugt und mit Reinstwasser gewaschen. Anschließend folgte eine Aufarbeitung des Materials, um verbliebenen Ethanol aus den Poren zu entfernen.

Dazu wurde das funktionalisierte Polymer zunächst möglichst quantitativ in 150 ml Reinstwasser überführt und 5 min durch Rühren auf einem Magnetrührer homogenisiert. Dann wurde der Rührer ausgeschaltet und die Suspension weitere 5 min stehen gelassen. Danach wurde das Polymer abfiltriert und gewaschen. Anschließend wurde die Prozedur noch einmal wiederholt.

Das Absaugen wurde dabei immer abgebrochen, bevor das Material trocken wurde, da sonst kein vollständiges Suspendieren mehr möglich gewesen wäre.

Nach dem nächsten Absaugen und Waschen wurde das Polymer in 150 ml einer 15 mmol/l Natriumcarbonatlösung aufgeschlämmt. Auf die fünfminütige Homogenisierungsphase folgten nun 30 min, innerhalb derer das Material sich absetzen konnte. Auch dieser Schritt wurde zweimal durchgeführt.

Schließlich wurde das Material in ein 100-ml-Schraubdeckelglas überführt und in einer 15 mmol/l entgasten Na_2CO_3 -Lösung (vgl. Tabelle 11-8) gelagert. Dabei wurde das Glas bis kurz unter den Rand befüllt, so dass sich ein Feststoffgehalt von ca. 10% ergab.

Variante C wurde teilweise dahingehend variiert, dass der Anteil an VB-DEMA und an KPS gegenüber der oben beschriebenen Standardsynthese aktiv vermindert oder erhöht wurde, um die Kapazitäten anzugleichen. Dabei wurden das Monomer und der Radikalstarter in gleicher Weise variiert. Die entsprechenden Variationen sind in Tabelle 11-12 aufgeführt. Bei den Synthesen ohne Angaben wurden die oben beschriebenen Mengen mit einer Abweichung von $\pm 0,5\%$ eingewogen.

Tabelle 11-12: Pfropfpolymerisation der letztlich zur Auswertung verwendeten Polymerchargen.

Stationäre Phase	Variante	Einwaage VB-DEMA	Einwaage KPS
E05B1_8g	C	-0,80%	- 0,79%
E22C1_8g	C		
E22B1_8g	C	+ 0,70 % (sollte +2% sein)	+2,1%
EP07.wk_3g	B		
E15C1_8g	C	-0,87%	- 0,86%
E03B1_8g	C		
E04B2_8g	C		
E10C1_8g	C		
E28C1_8g	C		
E03C1_8g	C	-0,93%	- 0,94%
E10B1_8g	C	-1,9%	-2,0%
EP07.skr_3g	B		
E15B1_8g	C		
E28B1_8g	C	-1,5%	- 1,6%

11.4.8. Packen von Trennsäulen für die inverse SEC

Die Trennsäulen für die Untersuchungen mittels inverser SEC wurden mit einer Hochdruckpumpe von *Haskel* (Air Driven Fluid Pump *Kalrez*) (Apparatur „C“) gepackt. Dafür wurde die Apparatur entsprechend Abbildung 11-22 aufgebaut, wobei ein Slurry-Gefäß mit einem Volumen von ca. 50 ml und ein Säulenkörper aus Stahl mit einem Innendurchmesser von 4 mm und einer Trennstreckenlänge von 250 mm verwendet wurden. Die Nachsäule war aus PEEK hergestellt und hatte ebenfalls einen Innendurchmesser von 4 mm. Die Trennstreckenlänge betrug jedoch nur 30 mm. Auf die Verwendung einer Vorsäule wurde verzichtet, da es vorgekommen war, dass Vorsäulen aus PEEK platzten, wenn Ethanol oder andere organische Lösungsmittel als Packeluent verwendet wurden. Vorsäulen aus Stahl standen zu dieser Zeit noch nicht zur Verfügung.

Zunächst wurden ca. 1,5 g der trockenen PS/DVB-Charge eingewogen und mit der Packflüssigkeit, bestehend aus Ethanol und Glycerin (80/20, m/m), auf ein Volumen von ca. 30 ml aufgefüllt und suspendiert. Die Suspension wurde für ca. 15 min auf dem Magnetrührer und danach für ca. 15 min im Ultraschallbad homogenisiert. Anschließend wurde die Suspension so in das Slurry-Gefäß eingefüllt, dass keine Luftblasen entstanden. Das Gefäß wurde nun mit Ethanol bis zum Rand aufgefüllt, um Lufteinschlüsse zu vermeiden. Dann wurde das Gefäß verschlossen und der gewünschte Druck von ca. 50 MPa zügig am Gerät eingestellt.

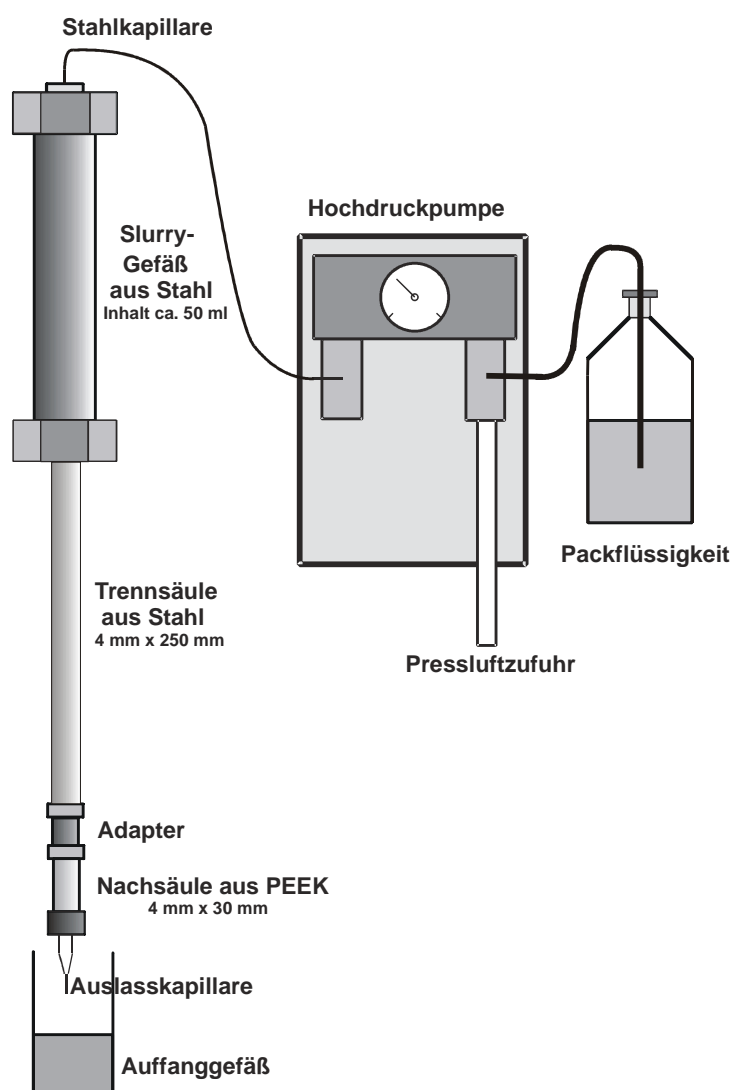


Abbildung 11-22: Schematische Darstellung des apparativen Aufbaus zum Packen von Trennsäulen für die Untersuchungen mittels inverser SEC.

Die Säule sollte idealer Weise so lange an der Apparatur hängen bleiben, bis ca. 150 ml der Packflüssigkeit EtOH durch sie hindurch geflossen waren. Für die Materialien mit 4 bis 5 μm großen Partikeln dauerte das ca. 150 min. Da bei Chargen mit kleinen Partikeln der Packeluent jedoch noch langsamer durchtropfte, wurde der Packprozess dort teilweise schon bei deutlich kleineren Durchflussvolumina abgebrochen.

Nach dem Erreichen des Durchflussvolumens folgte eine Pause, während derer die Pumpe abgestellt wurde und der Druck sich abbauen konnte. Es wurde solange gewartet, bis der Restdruck maximal 1 MPa betrug, mindestens jedoch 30 min lang.

Nach dieser Entspannungszeit wurde die Säule von der Apparatur abgeschraubt. Die Ränder wurden mit einem Schaber geglättet und die Säule mit Dichtungsringen und Fritten verschlossen.

11.4.9. Packen von Trennsäulen für die RP-HPLC

Die Trennsäulen für die Untersuchungen mittels RP-HPLC wurden ebenfalls mit einer Hochdruckpumpe von *Haskel* (Air Driven Fluid Pump *Kalrez*) (Apparatur „C“) gepackt. Der folgenden Packvorschrift liegen die Ergebnisse des Forschungspraktikums von *D. Urban* zu Grunde.

Dafür wurde die Apparatur entsprechend Abbildung 11-23 aufgebaut, wobei ein Slurry-Gefäß mit einem Volumen von ca. 16 ml und ein Säulenkörper aus Stahl mit einem Innendurchmesser von 4 mm und einer Trennstreckenlänge von 50 mm verwendet wurden.

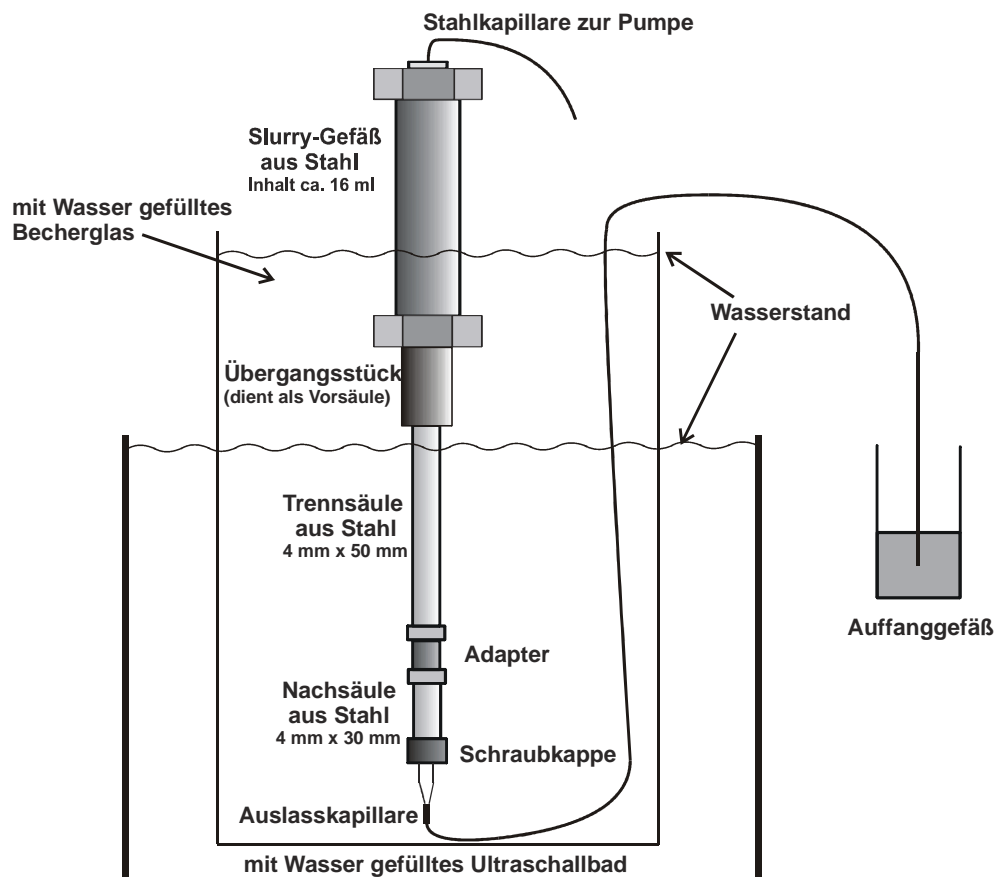


Abbildung 11-23: Schematische Darstellung des apparativen Aufbaus zum Packen von Trennsäulen für die Untersuchungen mittels RP-HPLC.

Die Nachsäule war aus Stahl hergestellt und hatte ebenfalls einen Innendurchmesser von 4 mm. Die Trennstreckenlänge betrug jedoch nur 30 mm. Auf die Verwendung einer Vorsäule wurde verzichtet, da es vorgekommen war, dass Vorsäulen aus PEEK platzten, wenn Ethanol oder andere organische Lösungsmittel als Packeluent verwendet wurden. Als Ersatz für eine Vorsäule diente das Übergangsstück vom Slurry-Gefäß zur Trennsäule hin.

In ein 30-ml-Schnappdeckelglas wurde etwa 1,0 g Polymer eingewogen. Mit einem Spatel wurden größere Klumpen zerdrückt. Anschließend wurden mit einem Messzylinder 2,5 ml Cyclohexanol abgemessen und zu dem Polymer gegeben. Danach wurden im gleichen Messzylinder, der zwischendurch nicht gespült wurde, 17,5 ml Ethanol abgemessen und ebenfalls in das Glas gegeben. Nun wurde das Glas verschlossen und der Inhalt so lange geschüttelt, bis keine Verklumpungen mehr erkennbar waren.

Während die Packapparatur wie in Abbildung 11-23 dargestellt aufgebaut wurde, wurde das Schnappdeckelglas für 10 min unter Eiskühlung ins Ultraschallbad gestellt und während dieser Zeit mehrmals geschüttelt.

Nachdem die Zeit abgelaufen war, wurde das Gefäß nochmals geschüttelt und kontrolliert, ob keine Klumpen mehr vorhanden waren. Anschließend wurde der Slurry zügig in das Slurry-Gefäß überführt, wobei darauf geachtet wurde, Lufteinschlüsse zu vermeiden. Nachdem das Gefäß verschlossen war, wurde der Packdruck von ca. 50 MPa eingeregelt.

Der mobile Teil der Apparatur wurde in ein mit Wasser gefülltes Gefäß, das in einem Ultraschallbad stand, eingebracht. 30 min nach dem Beginn des Packprozesses wurde das Ultraschallbad für eine Dauer von 75 min eingeschaltet.

Nach dem Abschalten des Ultraschallbades wurde solange gewartet, bis ein Durchflussvolumen von mindestens 65 ml erreicht worden war. Idealerweise sollten 265 ml Packflüssigkeit durch die Trennsäule laufen, aber aus zeitlichen Gründen wurde der Packprozess nach spätestens 12 h abgebrochen (vergleiche Tabelle 7-5).

Nachdem der Druck abgeschaltet worden war, wurde 30 min lang gewartet. In dieser Zeit konnte sich der Druck über die Apparatur abbauen. Bei den Chargen „KSP150210C“ und „KSP280409B“ dauerte es allerdings deutlich länger, bis der Druck sich abgebaut hatte.

Nun wurde die Trennsäule von der Apparatur gelöst. Anfangs wurde 2 min gewartet, bevor die Säulen mit Fritten versehen und verschlossen wurden. Aber es zeigte sich, dass sich die gepackte Phase während dieser Zeit ausdehnte und aus dem Säulenkörper herausquoll. Daher wurde bei späteren Packvorgängen die Säule immer direkt verschlossen.

11.4.10. Packen von Trennsäulen für die IC

Das Packverfahren für diejenigen Trennsäulen, die in der Ionenaustauschchromatographie verwendet werden sollten, wurde im Verlauf der vorliegenden Arbeit modifiziert. Daher werden im Folgenden drei verschiedene Varianten aufgeführt. Variante „C“ entspricht dem Packprozess, mit dem die final untersuchten Trennsäulen hergestellt wurden.

Zuletzt wird beschrieben, wie das schwach quervernetzte Material, das als Modell für die Funktionalisierung von PEEK eingesetzt wurde, in Säulenkörper gepackt wurde.

Variante A

Die Trennsäulen wurden mit einer Hochdruckpumpe von *Haskel* (Air driven fluid pump *Kalrez*) bei ca. 50 MPa mit einem 7,5 mmol/l Na₂CO₃-Eluenten gepackt. Als Packapparatur wurde ausschließlich Gerät „A“ verwendet, das am Kolben leak war. Der apparative Aufbau ist schematisch in Abbildung 11-24 dargestellt.

Das Volumen des Slurry-Gefäßes betrug ca. 50 ml und die verwendeten Dichtungen waren aus Teflon. Als Trennsäule wurde ein PEEK-Säulenkörper mit 4 mm Innendurchmesser und

50 mm Trennstreckenlänge verwendet. In einigen Fällen wurden auch 100 mm lange Trennstrecken verwendet. Als Vorsäule und als Nachsäule wurden jeweils PEEK-Säulenkörper mit einer Trennstreckenlänge von 30 mm und einem Durchmesser von 4 mm gewählt.

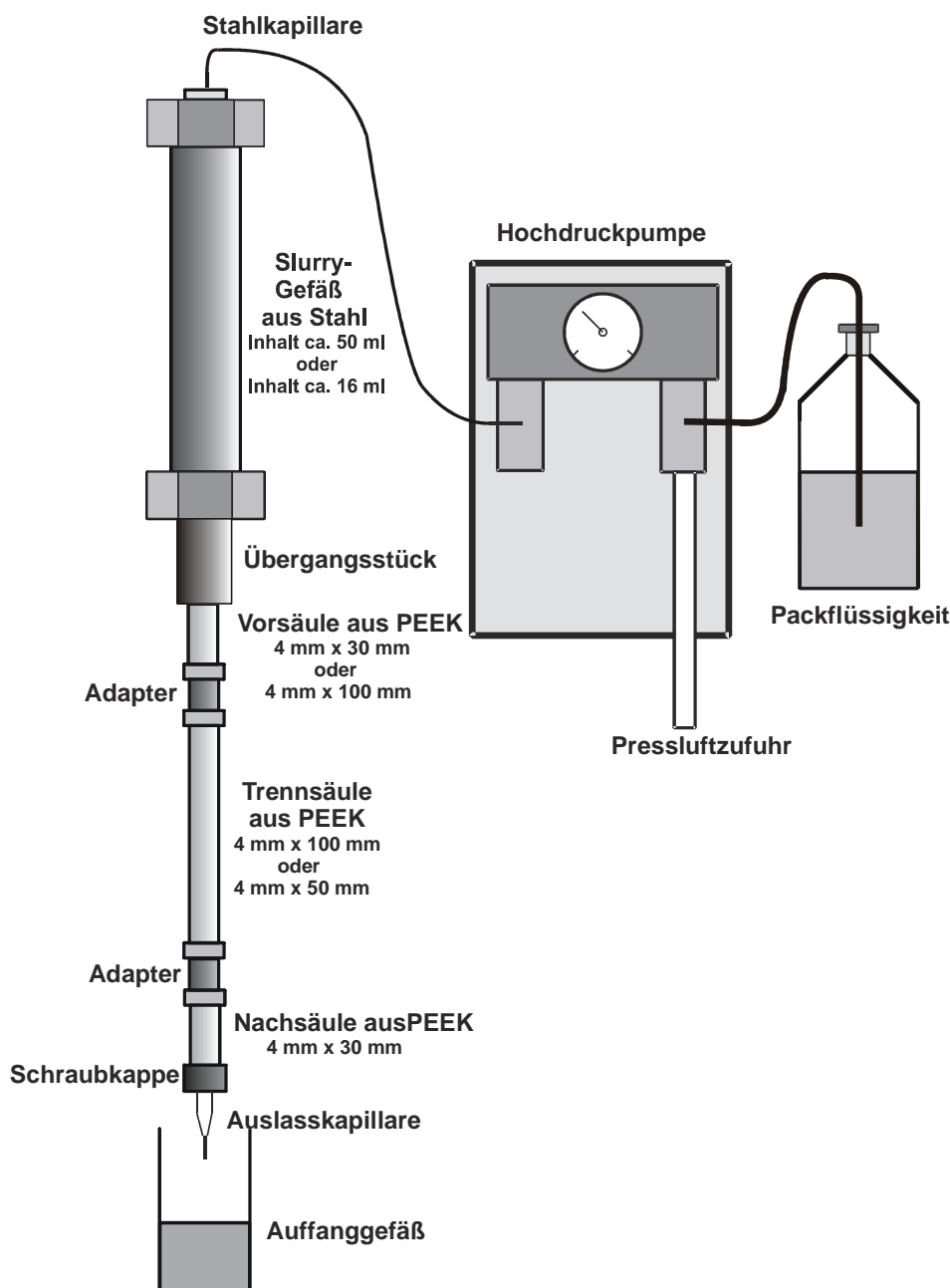


Abbildung 11-24: Schematische Darstellung des apparativen Aufbaus zum Packen von Trennsäulen für die Untersuchungen mittels IC.

Zunächst wurde das nach der Funktionalisierung mit VB-DEMA nach Variant „A“ in 7,5 mmol/l Na_2CO_3 -Lösung gelagerte Polymer ca. 15 min lang auf einem Magnetrührer homogenisiert. Anschließend wurden ca. 15 ml dieses Slurries mit ca. 25 ml einer 7,5 mmol/l Na_2CO_3 -Lösung auf 40 ml aufgefüllt. Die Suspension wurde wieder ca. 15 min lang auf dem Magnetrührer und danach ca. 10 min lang in einem mit Eiswasser gefüllten Ultraschallbad homogenisiert. Anschließend wurde die Suspension, ohne Luftblasen zu erzeugen, in das Slurry-Gefäß eingefüllt. Das Gefäß wurde nun mit der 7,5 mmol/l Carbonatlösung bis zum Rand aufgefüllt, um Lufteinschlüsse zu vermeiden. Dann wurde das Gefäß verschlossen und der gewünschte Druck am Gerät eingestellt.

Die Säule blieb solange an der Apparatur hängen, bis ca. 150 ml der Packflüssigkeit (bei Verwendung der 50 mm langen Trennstrecken) durch sie hindurch geflossen waren. Für die Materialien mit 4 bis 5 µm großen Partikeln dauerte das ca. 40 min, für die Austauscher mit kleinen Partikeln bis zu 4 Stunden. Wenn die 100-mm-Trennstrecken verwendet wurden, wurde ein Durchflussvolumen von 200 ml angestrebt. Bei den Polymerchargen mit großen Partikeln war dies teilweise schon nach 70 min erreicht, während die Säulen mit den kleinen Partikeln bis zu 5 h an der Apparatur verbleiben mussten.

Nach Erreichen des Durchflussvolumens folgten 30 min, während derer die Pumpe abgestellt wurde und der Druck sich abbauen konnte. Bei den Materialien mit kleinen Partikeldurchmessern musste teilweise länger gewartet werden, bis sich der Druck auf höchstens 0,5 MPa abgebaut hatte. Nach dieser Entspannungszeit wurde die Säule von der Apparatur abgeschraubt. Die Ränder wurden mit einem Schaber geglättet und die Säule mit Dichtungsringen und Fritten verschlossen.

Variante B

Die Trennsäulen wurden mit einer Hochdruckpumpe von *Haskel* (Air driven fluid pump *Kalrez*) bei ca. 50 MPa mit Na₂CO₃-Eluenten der Konzentrationen 7,5 mmol/l, 15 mmol/l oder 20 mmol/l gepackt (s. Tabelle 8-4). Als Packapparatur wurde Gerät „C“ verwendet. Der apparative Aufbau der Packapparatur entspricht dem in Abbildung 11-24 dargestellten. Das Volumen des Slurry-Gefäßes betrug ca. 16 ml und die verwendeten Dichtungen waren aus Kevlar. Als Trennsäule wurde ein PEEK-Säulenkörper mit 4 mm Innendurchmesser und 50 mm Trennstreckenlänge verwendet. Als Vorsäule und als Nachsäule wurden jeweils PEEK-Säulenkörper mit einer Trennstreckenlänge von 30 mm und einem Durchmesser von 4 mm gewählt.

Zunächst wurde das nach der Funktionalisierung mit VB-DEMA (Variante „B“ oder „C“) in 15 mmol/l Na₂CO₃-Lösung gelagerte Polymer 15 min lang mittels eines Magnetrührers homogenisiert. Um ausreichend Material für das Füllen der Säule zu haben, wurde ein Volumen der Suspension, das etwa einem Gramm Polymer entsprach, entnommen und mit der 15 mmol/l Na₂CO₃-Lösung auf ca. 20 ml aufgefüllt. Diese Suspension wurde erneut 15 min lang auf dem Magnetrührer gerührt. Anschließend erfolgten 10 min Homogenisierung im Ultraschallbad, wobei die Probe in der Regel gekühlt wurde.

Anschließend wurde die Suspension, ohne Luftblasen zu erzeugen, in das Slurry-Gefäß eingefüllt. Das Gefäß wurde nun mit der als Packeluent verwendeten Carbonatlösung bis zum Rand aufgefüllt, um Lufteinschlüsse zu vermeiden. Dann wurde das Gefäß verschlossen und der gewünschte Druck am Gerät eingestellt.

Die Säule blieb solange an der Apparatur hängen, bis ca. 150 ml Packflüssigkeit durch sie hindurch geflossen waren. Für die Materialien mit 4 bis 5 µm großen Partikeln dauerte das ca. 40 min, für die Austauscher mit kleinen Partikeln bis zu 4 h.

Nach Erreichen des Durchflussvolumens folgten 30 min, während derer die Pumpe abgestellt wurde und der Druck sich abbauen konnte. Bei den Materialien mit kleinen Partikeldurchmessern musste teilweise länger gewartet werden, bis sich der Druck auf höchstens 0,5 MPa abgebaut hatte.

Nach dieser Entspannungszeit wurde die Säule von der Apparatur abgeschraubt. Die Ränder wurden mit einem Schaber geglättet und die Säule mit Dichtungsringen und Teflon-Fritten (eine oben, zwei unten) verschlossen.

Variante C

Die Trennsäulen wurden mit einer Hochdruckpumpe von *Haskel* (Air driven fluid pump *Kalrez*) bei ca. 50 MPa mit einer 15 mmol/l Na_2CO_3 -Eluenten gepackt. Als Packapparatur wurde ausschließlich Gerät „A“ verwendet, bei dem mittlerweile der Kolben ausgetauscht worden war, so dass kein Leck mehr vorhanden war. Der apparative Aufbau der Packapparatur entspricht dem in Abbildung 11-24 dargestellten. Das Volumen des Slurry-Gefäßes betrug ca. 16 ml und die verwendeten Dichtungen waren aus Kevlar. Als Trennsäule wurde ein PEEK-Säulenkörper mit 4 mm Innendurchmesser und 50 mm Trennstreckenlänge verwendet. Als Vorsäule wurde ein PEEK-Säulenkörper mit einer Trennstreckenlänge von 100 mm und einem Durchmesser von 4 mm gewählt. Als Nachsäule wurde ein PEEK-Körper der Maße 4 mm Innendurchmesser und 30 mm Trennstreckenlänge verwendet.

Zunächst wurde das nach der Funktionalisierung mit VB-DEMA (Variante „B“ oder „C“) in 15 mmol/l Na_2CO_3 -Lösung gelagerte Polymer kräftig aufgeschüttelt. Auf die Homogenisierung mittels eines Magnetrührers wurde verzichtet, um die mechanische Belastung gering zu halten und die Entstehung von Partikelbruch zu vermeiden. Um ausreichend Material für das Füllen der Säule zu haben, wurde ein Volumen der Suspension, das etwa einem Gramm Polymer entsprach, entnommen und mit der 15 mmol/l Na_2CO_3 -Lösung in einem Schnappdeckelglas auf etwa 20 ml aufgefüllt und kräftig geschüttelt. Anschließend wurde sie für 10 min in ein Ultraschallbad gestellt und währenddessen erneut mehrmals aufgeschüttelt.

Dann wurde die Suspension, ohne Luftblasen zu erzeugen, in das Slurry-Gefäß eingefüllt. Das Gefäß wurde nun mit der Carbonatlösung bis zum Rand aufgefüllt, um Luft einschließen zu vermeiden. Danach wurde das Gefäß verschlossen. Der Packdruck von ca. 50 MPa war zuvor an der Apparatur eingeregelt worden, so dass er direkt beim Initialschub vorlag.

Die Säule blieb solange an der Apparatur hängen, bis ca. 300 ml Packflüssigkeit durch sie hindurch geflossen waren. Für die Materialien mit 4 bis 5 μm großen Partikeln dauerte das ca. 80 min, für die Trennsäulen mit kleinen Partikeln bis zu 600 min (s. Tabelle 8-6).

Nach Erreichen des Durchflussvolumens folgten 30 min, während derer die Pumpe abgestellt wurde und der Druck sich abbauen konnte. Nach dieser Entspannungszeit wurde die Säule von der Apparatur abgeschraubt und für ca. 3 min offen liegen gelassen, da es in dieser Zeit zu einem Zusammenziehen der Phase kommen kann. Die Ränder wurden anschließend mit einem Schaber geglättet und die Säule mit Dichtungsringen und mit jeweils zwei Teflon-Fritten am oberen und am unteren Ende verschlossen.

In Tabelle 8-6 sind die Einzelparameter jedes Packprozesses für die final untersuchten Trennsäulen aufgeführt.

Direkt im Anschluss an das Packen erfolgten drei Spülschritte der Säulen mit einer 15 mmol/l Na_2CO_3 -Lösung. Dafür wurde jede Trennsäule bei Raumtemperatur jeweils 30 min lang mit einem Fluss von 0,3 ml/min gespült, worauf eine Pause 30 min folgte. Anschließend wurde dieser Prozess noch zweimal wiederholt, bevor die Säule gelagert wurde.

Variante D

Das als Modell genutzte Material „Bio-Beads® S-X 12“ wurde in eine Trennsäule der Maße 2 mm Innendurchmesser und 100 mm Trennstreckenlänge gepackt. Verwendet wurde hierfür Apparatur „A“ mit speziellen, für diesen schmalen Säulentyp geeigneten Adaptern. Der prinzipielle Aufbau entspricht wieder Abbildung 11-24. Als Packslurry und als Packeluent wurde eine 7,5 mmol/l Natriumcarbonatlösung eingesetzt.

Etwa 1 g des trockenen Materials wurde in ein Becherglas eingewogen und mit 25 ml der Natriumcarbonatlösung 20 min lang auf einem Magnetrührer homogenisiert. Anschließend wurde die Suspension ohne einen weiteren Homogenisierungsschritt im Ultraschallbad in das

Slurry-Gefäß überführt, da sich die Polymerpartikel sofort nach dem Beenden des Rührens am Becherglasgrund abzusetzen begannen. Um Lufteinschlüsse zu vermeiden, wurde das Slurrygefäß bis zum Rand gefüllt und anschließend verschlossen. Obwohl ein Packdruck von ca. 50 MPa eingeregelt wurde, blieb dieser nicht konstant, sondern schwankte bei jedem Kolbenhub zwischen 42 MPa und 52 MPa. Die Phase bot dem Packeluenten keinen Widerstand, so dass bereits nach 6 min ein Durchflussvolumen von ca. 460 ml erreicht worden war.

Nach dem Abstellen der Apparatur sank der Druck sofort auf Null, so dass der Säulenkörper nach nur 5 min komplett von der Apparatur gelöst wurde. Nach dem Abschrauben wurden die Ränder der Polymerphase mit einem Schaber geglättet und die Säule mit Dichtungsringen und mit Teflon-Fritten verschlossen.

11.4.11. Chromatographische Messung mittels inverser SEC

Um die Porosität der einzelnen PS/DVB-Chargen zu untersuchen, wurde das Rohmaterial wie unter 11.4.8 beschrieben in Stahlsäulen mit einer Trennstreckenlänge von 250 mm und einem Innendurchmesser von 4 mm gepackt. Die Säulen wurden anschließend mit dem in Tabelle 11-8 beschriebenen THF-Eluenten so lange einlaufen gelassen, bis die Basislinie unverändert blieb. Um die Temperatur konstant zu halten, wurden die Säulen in einen auf 303 K temperierten Säulenofen gepackt. Der apparative Aufbau ist schematisch in Abb. 2-20 dargestellt.

Mit einer Spritze wurden die Kalibrations-Standards in das Injektionsventil eingebracht. Zum Charakterisieren der Trennsäulen wurden die bereits in Tabelle 11-7 aufgeführten Standard-Mixe, die aus den in Tabelle 11-2 aufgelisteten Polymerstandards hergestellt worden waren, verwendet. Jeder Standard wurde zweimal injiziert. Bei deutlichen Abweichungen wurden weitere Messungen durchgeführt.

Die Flussrate und der Staudruck wurden parallel zur Messung bestimmt.

Aufgrund hoher Staudrücke bei einigen Proben konnte der angestrebte Fluss von 0,3 ml/min nicht in allen Messreihen eingehalten werden.

11.4.12. Analyten für die Messungen mittels RP-HPLC

Für die Umkehrphasen-Chromatographie wurden die fünf verschiedenen aromatischen Analyten aus Tabelle 11-13 verwendet: Benzol, Toluol, Ethylbenzol, *n*-Propylbenzol und *n*-Butylbenzol. Als Totzeitmarker diente Uracil. Die finale Auswertung erfolgte anhand von *n*-Butylbenzol, da so durch die späte Elution der Einfluss der Packapparatur auf die Breite in halber Höhe der Peaks gering war.

Tabelle 11-13: Benzol-Standards für die Messungen mittels RP-HPLC.

Analyt	Konzentration
Benzol	100 mg/l
Toluol	100 mg/l
Ethylbenzol	100 mg/l
<i>n</i> -Propylbenzol	100 mg/l
<i>n</i> -Butylbenzol	100 mg/l
Uracil	5 mg/l

Zunächst wurden ca. 1%ige Lösungen der Standards in Acetonitril angesetzt. Anschließend wurden aus den Stammlösungen mit dem Gemisch aus Acetonitril und Wasser (70/30; v/v) Einzel- und Mischstandards hergestellt, bei denen die Konzentration der Analyten jeweils ca. 100 mg/l betrug. Uracil wurde den Standards mit einer Konzentration von 5 mg/l zugesetzt.

11.4.13. Chromatographische Messung mittels RP-HPLC

Um die einzelnen PS/DVB-Chargen im noch nicht funktionalisierten Zustand auf ihre chromatographischen Eigenschaften hin zu untersuchen, wurde das Rohmaterial wie unter 11.4.9 beschrieben in Stahlsäulen mit einer Trennstreckenlänge von 50 mm und einem Innendurchmesser von 4 mm gepackt. Die Säulen wurden anschließend mit dem in Tabelle 11-8 beschriebenen Eluenten aus Acetonitril und Wasser beziehungsweise mit dem Gemisch aus Methanol und Wasser über Nacht gespült. Vor dem Beginn der Messreihen wurden die Säulen auf 318 K temperiert und so lange mit dem Acetonitril/Wasser-Eluenten einlaufen gelassen, bis die Basislinie unverändert blieb. Um die Temperatur konstant zu halten, wurden die Säulen zwischen auf 318 K temperierte Platten gelegt. Der apparative Aufbau ist schematisch in Abb. 2-18 dargestellt.

Die unter 11.4.12 aufgeführten Standards wurden mittels eines Autosamplers injiziert, wobei ein Injektionsvolumen von 5 µl gewählt wurde. In der Regel wurden die Standards drei- bis fünfmal injiziert und der Mittelwert aus diesen Messungen zur Auswertung verwendet. Der Staudruck wurde automatisch erfasst.

Jede Trennsäule wurde bei mehreren Flussraten untersucht – idealer Weise bei 0,1 ml/min, 0,3 ml/min, 0,5 ml/min, 0,7 ml/min, 0,9 ml/min und 1,1 ml/min. Da einige Säulen jedoch sehr hohe Staudrücke aufwiesen, konnten nicht immer alle Flussraten eingestellt werden (vgl. Abschnitt 7). Teilweise wurden Zwischenschritte (0,2 ml/min und 0,8 ml/min) gewählt, um eine aussagekräftige Anzahl an Datenpunkten zu erhalten.

11.4.14. Analyten für die Messungen mittels IC

Die in Tabelle 11-14 aufgeführten Analyten, die in der Ionenaustauschchromatographie verwendet wurden, wurden aus ihren Natriumsalzen angesetzt (s. Tabelle 11-2). Nur für Iodat wurde das Kaliumsalz verwendet.

Tabelle 11-14: Anionen-Standards für die Messungen mittels Ionenaustauschchromatographie.

Anion	Verwendetes Salz	Einwaage
Bromid	NaBr	10 mg/kg, 20 mg/kg
Chlorid	NaCl	2 mg/kg, 10 mg/kg
Fluorid	NaF	2 mg/kg, 10 mg/kg
Nitrat	NaNO ₂	10 mg/kg
Nitrit	NaNO ₃	5 mg/kg, 10 mg/kg
Hydrogenphosphat	Na ₂ HPO ₄ x 12 H ₂ O	10 mg/kg
Sulfat	Na ₂ SO ₄ x 10 H ₂ O	10 mg/kg
Iodat	KIO ₃	15 mg/kg

Zunächst wurden Stammlösungen mit einem Gehalt von 1000 mg/kg des jeweiligen Anions in Reinstwasser angesetzt. Diesen wurden entsprechende Aliquote entnommen, um Einzel- und Misch-Standards der gewünschten Konzentrationen herzustellen, die dann in den Messungen

verwendet werden konnten. Die Verdünnung erfolgte dabei teils gravimetrisch, teils volumetrisch im Messkolben, wurde aber innerhalb einer Messreihe stets konstant gehalten. Fluorid und Chlorid wurden mit einem Gehalt von 2 mg/kg und 10 mg/kg eingesetzt. Bromid wurde in den suppressierten Messungen mit 10 mg/kg und in den unsuppressierten Messungen mit UV/Vis-Detektion mit 20 mg/kg verwendet. Nitrit wurde mit Gehalten von 5 mg/kg und 10 mg/kg verwendet, Iodat mit 15 mg/kg eingesetzt. Nitrat-, Sulfat- und Phosphatstandards enthielten jeweils 10 mg/kg des Anions. Alle Lösungen wurden in Gefäßen aus Polyethylen aufbewahrt.

Da der Carbonateluent basisch ist, liegt anstelle des dreiwertigen Phosphat-Ions vermutlich Hydrogenphosphat oder ein Gemisch aus Hydrogen- und Dihydrogenphosphat vor. Zur Vereinfachung wird jedoch immer von „ HPO_4^{2-} “, gesprochen.

11.4.15. Chromatographische Messung mittels IC

Nach der Funktionalisierung mit VB-DEMA wurden von den ausgewählten Materialien Trennsäulen gepackt, wie es in Abschnitt 11.4.10 beschrieben wird. Für die entscheidenden Messreihen wurden stets Trennsäulen aus PEEK mit einer Trennstreckenlänge von 50 mm und einem Innendurchmesser von 4 mm eingesetzt.

System mit Suppressor

Die anfangs gepackten Säulen wurden jeweils mindestens 120 min mit dem 3,5 mmol/l Natriumcarbonat-Eluenten gespült und es wurde darauf geachtet, mit den Messreihen erst zu beginnen, wenn die Basislinie unverändert blieb. Die Trennsäulen für die abschließenden Untersuchungen wurden direkt im Anschluss an das Packen mit einer 15 mmol/l Na_2CO_3 -Lösung gespült. Dies geschah bei Raumtemperatur mit einer Flussrate von 0,3 ml/min, wobei auf 30 min Spülzeit 30 min Pause folgten. Diese Intervalle wurden insgesamt dreimal pro Säule ausgeführt. Vor Beginn der Messreihe wurden die Trennsäulen dann mit dem eigentlichen Eluenten einlaufen gelassen, bis die Basislinie unverändert blieb.

Außerdem wurden die Säulen in einem Säulenofen auf 314 K temperiert. Der apparative Aufbau ist schematisch in Abb. 2-19 dargestellt.

Die unter 11.4.14 aufgeführten Standards wurden mittels eines Autosamplers injiziert, wobei ein Injektionsvolumen von 20 µl gewählt wurde. In der Regel wurden die Standards drei- bis fünfmal injiziert und der Mittelwert aus diesen Messungen zur Auswertung verwendet. Der Staudruck wurde automatisch erfasst.

Jede Trennsäule wurde bei verschiedenen Flussraten untersucht (0,3 ml/min, 0,5 ml/min, 0,7 ml/min, 0,9 ml/min und 1,1 ml/min). Da einige Säulen jedoch sehr hohe Staudrücke aufwiesen, konnten nicht immer alle Flussraten eingestellt werden (vgl. Abschnitt 8). Teilweise wurde zusätzlich bei einer Flussrate von 0,2 ml/min gemessen, um eine aussagekräftige Anzahl an Datenpunkten zu erhalten.

System mit UV-Detektion

Die Trennsäulen für die abschließenden Untersuchungen wurden direkt im Anschluss an das Packen mit einer 15 mmol/l Na_2CO_3 -Lösung gespült. Dies geschah bei Raumtemperatur mit einer Flussrate von 0,3 ml/min, wobei auf 30 min Spülzeit 30 min Pause folgten. Diese Intervalle wurden insgesamt dreimal pro Säule ausgeführt. Vor Beginn der Messreihe wurden die Trennsäulen dann mit dem auf diesem System verwendeten 2,5 mmol/l Natriumhydrogencarbonat-Eluenten einlaufen gelassen, bis die Basislinie unverändert blieb.

Außerdem wurden die Säulen in einem Säulenofen auf 314 K temperiert. Der apparative Aufbau ist schematisch in Abb. 2-19 dargestellt, wobei hier keine Suppressor-Einheit eingebaut war. Die Detektion erfolgte bei einer Wellenlänge von 200 nm.

Der unter 11.4.14 aufgeführte Iodat-Standard wurden mittels eines Autosamplers injiziert, wobei ein Injektionsvolumen von 20 µl gewählt wurde. In der Regel wurde der Standard drei- bis fünfmal injiziert und der Mittelwert aus diesen Messungen zur Auswertung verwendet. Der Staudruck wurde automatisch erfasst.

Jede Trennsäule wurde bei verschiedenen Flussraten untersucht (0,2 ml/min, 0,3 ml/min, 0,5 ml/min, 0,7 ml/min, 0,9 ml/min und 1,1 ml/min). Da einige Säulen jedoch sehr hohe Staudrücke aufwiesen, konnten nicht immer alle Flussraten eingestellt werden (vgl. Abschnitt 8).

11.5. Herstellung, Aufarbeitung und Charakterisierung der monolithischen Phasen

In den folgenden Abschnitten werden die durchgeführten Synthesen und Experimente bezüglich der monolithischen PS/DVB-Phasen aufgeführt.

11.5.1. Herstellung monolithischer Phasen

Zunächst erfolgt eine Beschreibung des Ablaufes jener Synthesen, die in Anlehnung an die von *M. Raskop* in seiner Dissertation beschriebenen Rezeptur erfolgten. Eine tabellarische Übersicht der Komponentenzusammensetzung findet sich in Tabelle 11-15. Der Synthesablauf wird in Tabelle 11-16 dargestellt und im daran anschließenden Text beschrieben. Die Variationen der Zusammensetzung dieser Standardsynthese werden in Abschnitt 9.1 in den Tabellen 9-2 bis 9-7 aufgeführt.

Tabelle 11-15: Komponenten der Standardsynthese von PS/DVB-Monolithen nach *M. Raskop* [6].

Komponente	Substanz	Zugabe	Menge
Monomer M	Styrol	1,25 ml ($\rho=0,91$ g/ml)	43,5 mmol
Quervernetzer Q	DVB (55%ig)	1,25 ml ($\rho=0,91$ g/ml)	19,3 mmol
Porogen a P_a	1-Decanol	3,25 ml ($\rho=0,83$ g/ml)	68,2 mmol
Porogen b P_b	THF	0,5 ml ($\rho=0,89$ g/ml)	24,7 mmol
Radikalstarter R	AIBN	0,0625 g	1,5 mmol
Verhältnis der molaren Anteile	M/Q		2,3/1
	M/P _b		1,8/1
	M/R		29/1
	P _a /P _b		2,8/1

Die gereinigten Säulenkörper oder Kapillaren wurden bereit gelegt. Sie wurden jeweils am unteren Ende verschlossen, wobei im Falle der Säulenkörper anstelle einer durchlässigen eine geschlossene Teflonfritte verwendet wurde. Parallel dazu wurden die Monomere Styrol und Divinylbenzol sowie die jeweils gewählten Porogene bereit gestellt. Die Gefäße mit diesen Substanzen wurden in ein Ultraschallbad gestellt und dort 10 min lang unter Eiskühlung

entgast. Gleichzeitig wurde ein Argonstrom über sie geleitet. Auch die zum Ansetzen des Reaktionsgemisches verwendeten Schnappdeckelgläser wurden jeweils zwei Minuten vom Boden her mit Argon gespült und anschließend bis zu ihrem Gebrauch verschlossen.

Pro Ansatz wurden nun jeweils die berechneten Volumina an Styrol, Divinylbenzol, „Porogen a“ (eines von zwei möglichen) und „Porogen b“ (eines von drei möglichen) in ein Schnappdeckelglas pipettiert. Anschließend erfolgte ein fünfminütiger Homogenisierungsschritt auf dem Magnetrührer.

Danach wurde der Radikalstarter AIBN in fester Form zugegeben. Das dabei verwendete Wägeschälchen wurde mit dem Reaktionsgemisch nachgespült. Um den Radikalstarter in Lösung zu bringen, wurde das Reaktionsgemisch für 10 min in ein gekühltes Ultraschallbad gestellt. Diese Zeitspanne musste teilweise verlängert werden, wenn sich das AIBN noch nicht vollständig gelöst hatte.

Tabelle 11-16: Allgemeiner Syntheseablauf für monolithische Phasen in Anlehnung an die Rezeptur von M. Raskop [6].

Syntheseschritt	Komponenten	Arbeitsschritt
Vorbereitung		Entgasen der flüssigen Komponenten und der Ansatzgefäße
Vorlage	Monomere: Styrol DVB	Komponenten in das Ansatzgefäß pipettieren und auf einem Magnetrührer homogenisieren
	Porogen a 1-Decanol oder 1-Dodecanol	
	Porogen b THF oder Toluol oder Hexan	
	Radikalstarter AIBN	in das Ansatzgefäß überführen und das Gemisch im Ultraschallbad homogenisieren
Befüllen der Gehäuse	Säulenkörper im Ultraschallbad mittels einer Glaspipette blasenfrei befüllen und verschließen; zum Befüllen von Kapillaren eine Spritze verwenden	
Polymerisation	senkrechte Lagerung 20 h 333 K	
Aufarbeitung	Säulenkörper öffnen und mit Fritten versehen; Kapillaren öffnen Spülen des Monolithen mit THF Spülen des Monolithen mit EtOH Trocknen bei 333 K	

Das Befüllen der Säulenkörper fand mittels einer Glaspipette statt. Dazu wurden die Säulenkörper senkrecht in das laufende Ultraschallbad gestellt und so befüllt, dass möglichst keine Blasen gebildet wurden. Kapillaren wurden befüllt, indem das Reaktionsgemisch mit einer Spritze in sie hinein gesaugt wurde. Anschließend wurden die Säulenkörper mit Stopfen und die Kapillaren mit Pfropfen aus Schliff Fett verschlossen, damit keine Komponente entweichen konnte, und senkrecht stehend in einem auf 333 K geheizten Trockenschrank positioniert (s. Abbildung 11-25). Dort fand die Polymerisation 20 Stunden lang statt.

Bei der Synthese von mehreren parallelen Ansätzen wurden die Schnappdeckelgläser der Reihe nach befüllt. Alle Ansätze wurden gleichzeitig auf den Magnetrührer gestellt und dann im Abstand von jeweils 3 min weiterverarbeitet. Daher ergeben sich für die einzelnen Chargen unterschiedliche Zeiten für die Homogenisierung. Nach der Zugabe des Radikalstarters wurde jedes Reaktionsgemisch genau 10 min lang im Ultraschallbad homogenisiert. Da alle Ansätze gleichzeitig in den Trockenschrank gestellt wurden, ergab

sich hieraus für die zuerst angesetzten Chargen eine Wartezeit zwischen dem Befüllen der Säulenkörper und dem Beginn der Polymerisation.

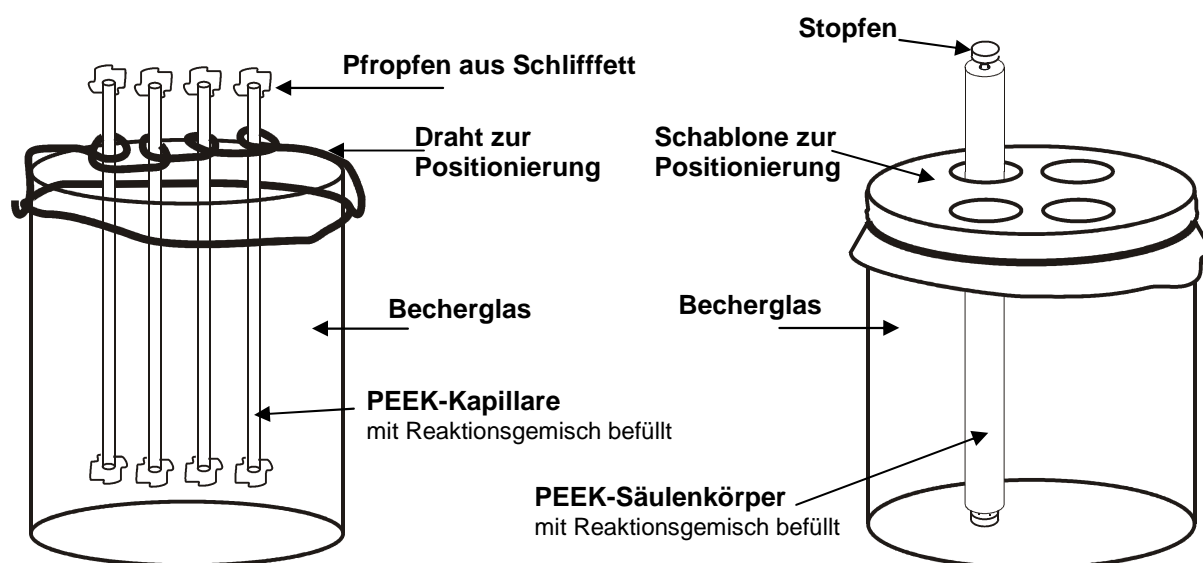


Abbildung 11-25: Konstruktionen zur senkrechten Lagerung der Kapillaren (links) und der Säulen-Körper (rechts) während der Polymerisation.

Nachdem die Polymerisation abgeschlossen war, wurden die Säulenkörper und Kapillaren aus dem Trockenschrank geholt. Nach dem Abkühlen wurden sie geöffnet und mit geeigneten Verschlüssen versehen. Anschließend wurden die entstandenen Monolithen zunächst bei einer Flussrate von 1 ml/min 20 min lang mit Tetrahydrofuran und danach bei der gleichen Flussrate 10 min lang mit Ethanol gespült, um Eduktreste zu entfernen. Bei den Kapillaren war dies aufgrund der hohen Gegendrucke teilweise nicht möglich.

Nach dem Spülen wurden die Säulenkörper und Kapillaren an beiden Enden geöffnet und bei 333 K in einen Trockenschrank gelegt.

11.5.2. Optische und taktile Begutachtung der Monolithen

Als erste Untersuchungen nach der Synthese erfolgten eine optische sowie eine taktile Begutachtung der hergestellten Monolithen. Dafür wurde nach circa einer Woche im Trockenschrank versucht, die Monolithen aus ihren Gehäusen zu entfernen. Manche Chargen waren so stark geschrumpft, dass sie direkt aus dem Gehäuse herausrutschten, andere wurden mit Ethanol herausgepresst. Bei einigen Chargen war es jedoch nicht möglich, den Monolithen aus dem Gehäuse heraus zu bekommen.

Es wurde notiert, ob der jeweilige Monolith sich aus dem Gehäuse entfernen ließ, ob er brüchig oder stabil, biegsam oder starr, gekrümmt oder gerade war. Die Beschaffenheit der Oberfläche wurde mittels einer Digitalkamera untersucht. Die verschiedenen Strukturen sind in Abschnitt 9.1.1 gezeigt und beschrieben.

11.5.3. Vorbereiten der Monolithen als REM-Proben

Die Untersuchung der monolithischen Proben erwies sich aus zwei Gründen als problematisch:

- Es konnten immer nur kleine Teilstücke auf den Probenträger aufgebracht werden, von denen dann bei entsprechender Vergrößerung nur kleine Abschnitte angesehen

werden konnten. Somit konnten weder ein kompletter Querschnitt noch ein kompletter Längsschnitt betrachtet werden. Da das Reaktionsgemisch während der Synthese nicht gerührt wurde, war jedoch davon auszugehen, dass über die Länge der Monolithen strukturelle Unterschiede bestehen.

- Die im Vergleich zu den sphärischen Partikeln sehr großen Monolithenstücke luden sich trotz einer zuvor erfolgten Metallbedampfung während der Messungen stark auf, so dass es sich als schwierig erwies, qualitativ hochwertige Bilder aufnehmen zu können.

Um die strukturelle Inhomogenität zu berücksichtigen, wurden von einigen Monolithen sowohl Teilstücke von beiden Enden als auch aus der Mitte untersucht und verglichen.

Um die Aufnahmequalität zu verbessern, wurde in Zusammenarbeit mit *M. Hellwig* vom Wissenschaftlichen Zentrum für Materialwissenschaften einerseits die Probenvorbereitung umgestellt und andererseits verschiedene Messmodi am Gerät getestet. Dies soll im Folgenden beschrieben werden.

Abbildung 11-26 zeigt Aufnahmen von Proben, bei denen ein etwa 5 mm langes Monolithenstück abgebrochen und mittels einer Klebefolie auf einem Träger befestigt worden war. Anschließend erfolgte ein Bedampfen mit Platin. Die erkennbaren Querstreifen und unscharfen Abschnitte sind ein Hinweis darauf, dass sich das Material während der Messung stark aufgeladen und bewegt hat.

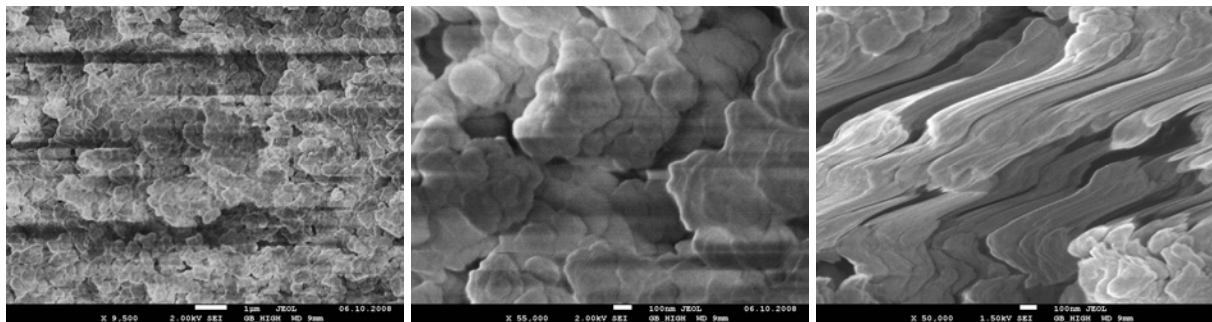


Abbildung 11-26: Aufnahme einer mit Klebefolie auf dem Träger fixierten Probe; Vergrößerung: 9.500fach, 55.000fach und 50.000fach; Gerät: JSM-7500F.

Um zu vermeiden, dass die Proben sich derart stark aufladen, wurde als nächster Schritt versucht, ein Kupfer-Grid auf eine nun flachere Probe zu legen, so dass die Ladung abgeführt werden konnte. Wie Abbildung 11-27 zeigt, war dieser Lösungsansatz jedoch nicht erfolgreich. Dies lag vermutlich an der zu geringen Auflagefläche, da es nicht möglich ist, die monolithischen Proben glatt zu schleifen.

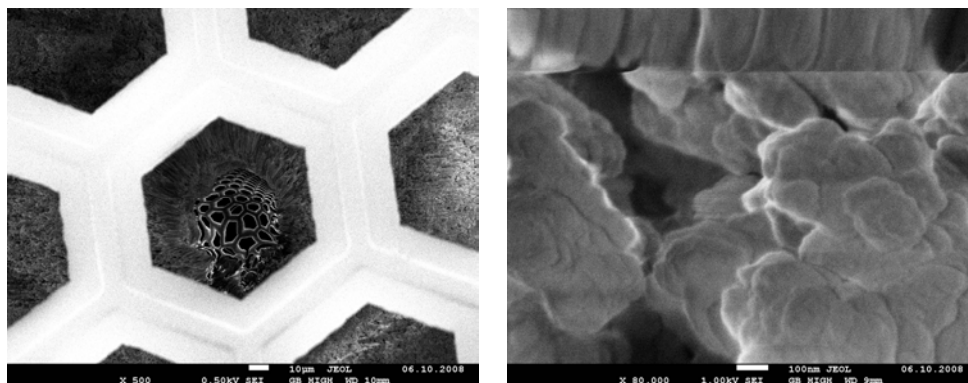


Abbildung 11-27: Scheibenförmige Monolithenprobe, die mit einem Kupfer-Grid bestückt wurde; Vergrößerung: 500fach und 80.000fach; Gerät: JSM-7500F.

Da der Versuch mit dem starren Grid sich nicht als erfolgreich erwies, wurde im nächsten Schritt die Probe mit einer Leitpaste (Leit-C nach *Göcke*) auf dem blanken Träger fixiert und deutlich länger bedampft als zuvor. Abbildung 11-28 zeigt gegenüber den zuvor betrachteten Aufnahmen weniger Störungen.

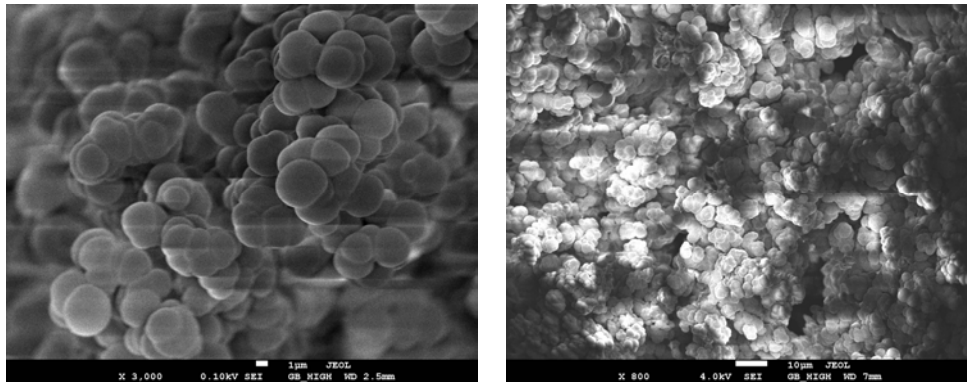


Abbildung 11-28: Mit Leitpaste auf dem blanken Träger befestigte Probe; Vergrößerung: 3.00fach und 800fach; Gerät: JSM-7500F Gerät: JSM-7500F.

In Abbildung 11-29 ist zu erkennen, dass auch der gewählte Messmodus einen Einfluss auf die Bildqualität hat. Im rechten Teil der Abbildung ist eine Aufnahme im „LEI“-Modus gezeigt. Dieser ist gegenüber dem in der linken Aufnahme verwendeten „SEI“-Modus weniger empfindlich und somit weniger störanfällig.

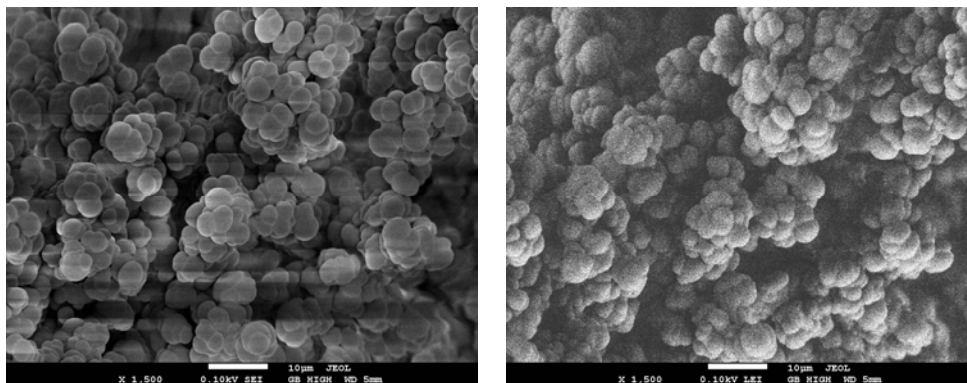


Abbildung 11-29: Vergleich der beiden Messmodi „SEI“ (links) und „LEI“ (rechts); Vergrößerung: 1.500fach; Gerät: JSM-7500F Gerät: JSM-7500F.

Zusätzlich bestand noch die Möglichkeit, einen anderen Detektor zu verwenden. Der Vergleich zwischen dem „LEI“-Modus und dem YAG-Detektor in Abb. 11-30 zeigt, dass so eine weitere Verbesserung der Aufnahme möglich ist.

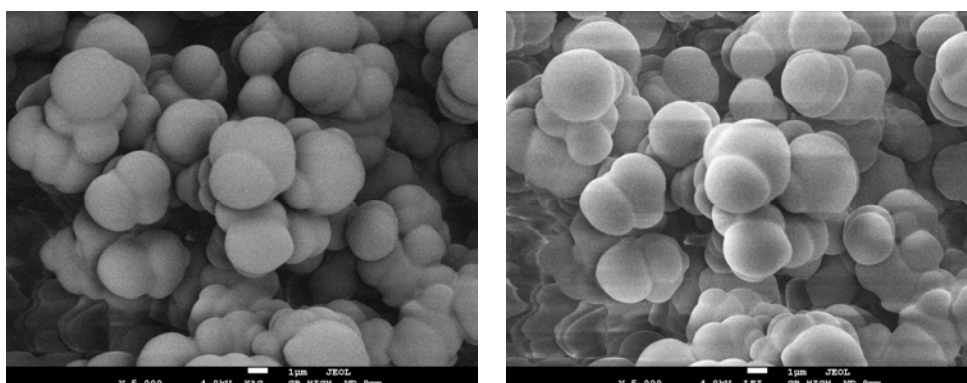


Abbildung 11-30: Vergleich des YAG-Detektors (links) mit dem LEI-modus (rechts) ; Vergrößerung: 5.000fach; Gerät: JSM-7500F Gerät: JSM-7500F.

Als weitere Möglichkeit, das Aufladen des Materials zu vermindern, wurde eine Verkleinerung des Probenvolumens gesehen. Für die Aufnahme in Abbildung 11-31 wurde daher nur ein kleiner Krümel des Monolithen mit Leitpaste auf den Träger geklebt.

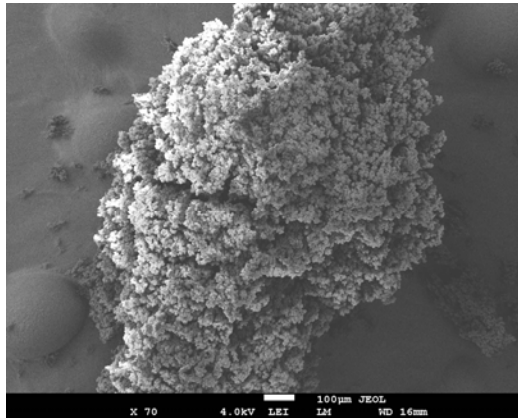


Abbildung 11-31: Fixierung eines kleinen Krümel der Probe mit Leitpaste; Vergrößerung: 70fach; Gerät: JSM-7500F

Am linken Rand der Probe ist durch die helle Färbung immer noch eine Aufladung zu erkennen. Außerdem sind Aufnahmen bei stärkeren Vergrößerungen durch die sehr ungleichmäßige Form schwierig.

Als Alternative zur Verwendung kleiner Probenteile wurde das Versenken des Probenstückes im Träger angewandt. Dafür wurde in die Träger eine Bohrung von 3 mm Tiefe und 4 mm Durchmesser eingebracht (s. Abbildung 11-32).



Abbildung 11-32: Träger für Aufnahmen von monolithischen Proben unter dem Rasterelektronenmikroskop.

Da die meisten der hergestellten Monolithen einen Durchmesser von ca. 4 mm hatten, konnten die abgeschnittenen Teilstücke gut in die Bohrung versenkt werden. Am Boden und an den Seiten wurden sie mit der Leitpaste fixiert. Anschließend wurde die Probe mittels eines Skalpells dicht über dem Rand der Bohrung möglichst gerade abgeschnitten, so dass eine relativ eben Fläche für die Aufnahmen entstand. Der Flächenrand wurde wieder mit Leitpaste bestrichen, so dass keine Lücken zum Träger erkennbar waren. Nach dem Trocknen der Paste wurde die Probe in das Gerät eingebracht und 3 min lang mit Platin bedampft. Die resultierenden Aufnahmen sind in Abbildung 11-33 gezeigt.

Obwohl immer noch leichte Störungen erkennbar sind, wurde dieses Verfahren für alle folgenden Messungen gewählt.

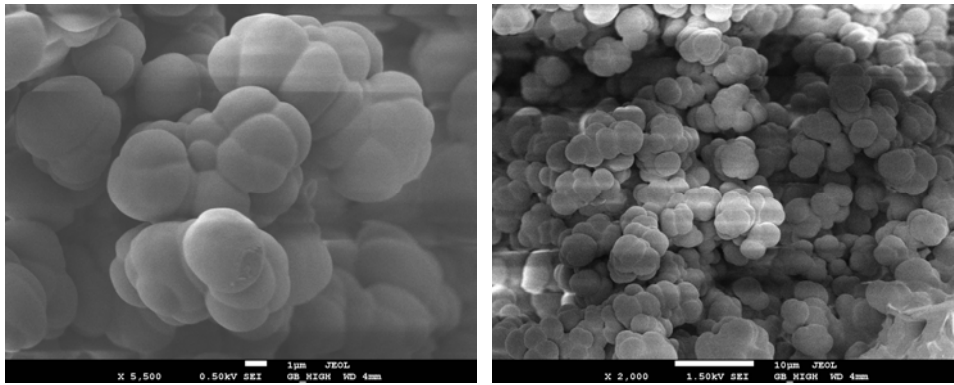


Abbildung 11-33: Im Träger versenkte und mit Leitpaste bestrichene Probe; Vergrößerung: 5.500fach und 2.000fach; Gerät: JSM-7500F

In Abbildung 11-34 ist zu erkennen, wie eine Kapillare mit Leitpaste auf dem Rand des Metallträgers befestigt wurde, um Aufnahmen machen zu können.

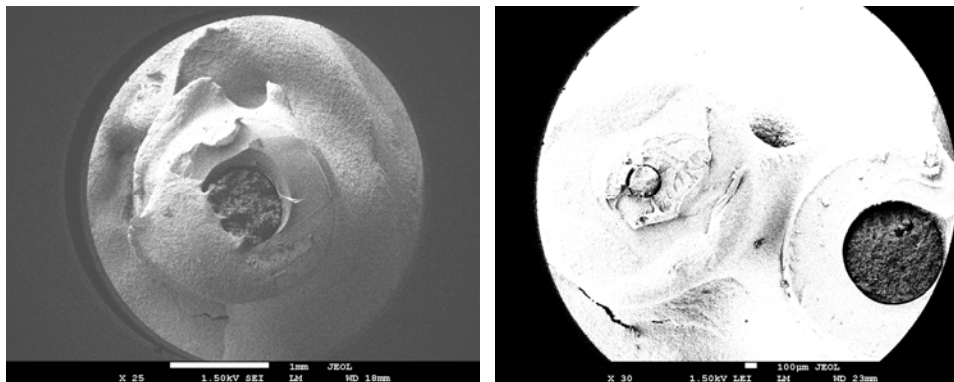


Abbildung 11-34: Befestigung von Kapillar-Stücken auf dem Probenträger mittels Leitpaste; Vergrößerung: 25fach und 30fach; Gerät: JSM-7500F.

Der verwendete Messmodus beziehungsweise Detektor wurde dann bei jeder Probe je nach Stärke der auftretenden Störungen individuell gewählt. Abbildung 11-35 zeigt beispielsweise den Vergleich zwischen „SEI“-Modus und YAG-Detektor.

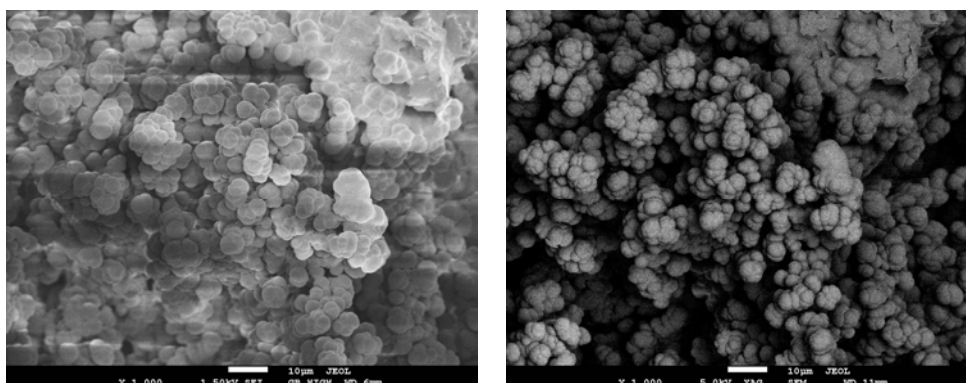


Abbildung 11-35: Vergleich zwischen SEI-Modus (links) und YAG-Detektor (rechts); Vergrößerung: 1.000fach und 1.000fach; Gerät: JSM-7500F.

Neben den bisher gezeigten Untersuchungen wurden auch die eingestellte Spannung, die Menge an Leitpaste, der Abstand zum Detektor und die Bedampfungslänge und -art variiert. Abbildung 11-36 zeigt eine Probe, die zunächst mit Kohlenstoff und anschließend mit Platin bedampft wurde, da so eine gleichmäßigere Metallschicht erwartet wird.

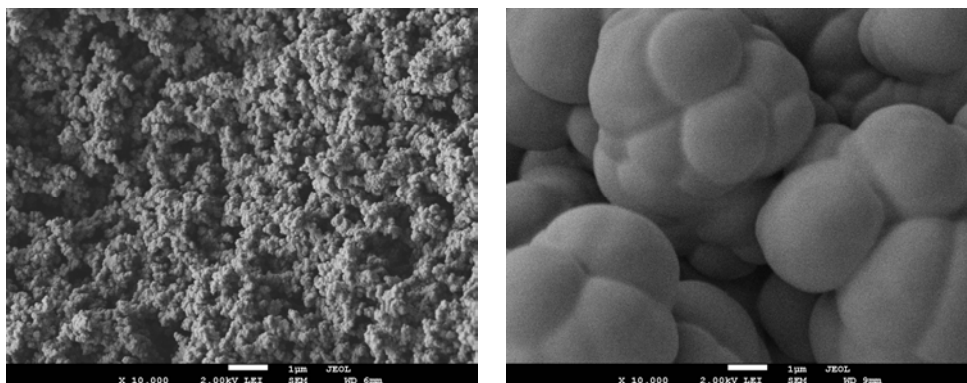


Abbildung 11-36: Mit Kohlenstoff und Platin bedampfte Probe; Vergrößerung: 10.000fach; Gerät: JSM-7500F.

Zwar zeigt sich für diese Probe ein sehr gutes Ergebnis, jedoch traf dies nicht auf alle betrachteten Proben zu. Zudem bedeutet das zusätzliche Bedampfen mit Kohlenstoff einen stark erhöhten zeitlichen Bedarf, da diese Form der Bedampfung nicht im Gerät selber durchgeführt werden kann. Daher wurde im weiteren Verlauf der Untersuchungen darauf verzichtet.

11.6. Experimente zur Vermeidung von Lücken zwischen der monolithischen Phase und der Gehäusewand

In den folgenden Abschnitten werden die Experimente und Synthesen zu den Ergebnissen in Abschnitt 9 ergänzt, die dazu dienen sollten, die monolithische Phase und die jeweilige Gehäusewand lückenlos miteinander zu verbinden.

11.6.1. Schrumpfen von PEEK-Stücken und PEEK-Säulenkörpern

Um das Schrumpfverhalten von PEEK zu beobachten, wurden einerseits Teilstücke aus Stangen aus ungetemperten PEEK herausgeschnitten. Andererseits wurden PEEK-Säulenkörper, wie sie im Handel erhältlich sind, untersucht. Zunächst wurden mittels einer Schieblehre Maße wie der innere und der äußere Durchmesser sowie die Länge der Teilstücke ermittelt. Die Proben wurden dann für einen definierten Zeitraum bei der gewünschten Temperatur in einen Trockenschrank gebracht. Nach dem Abkühlen wurden die Proben wieder vermessen und somit die temperaturbedingte Veränderung ermittelt (siehe Abschnitt 9.2.1).

11.6.2. Darstellung von 1,4-bis(1-bromoethyl)benzol aus Divinylbenzol

In einem Rundkolben wurden 20,04 g Kieselgel (0,063 - 0,200 mm; 70 - 230 mesh ASTM) und 99 ml CH_2Cl_2 vorgelegt. Bei der Zugabe von Dichlormethan wurde Wärme freigesetzt. Anschließend wurden 4,8946 g DVB (60%; 11,3 mmol) zugesetzt, wobei sich die Suspension orange färbte.

Innerhalb von 15 min wurde unter Rühren und Kühlen im Eisbad ein Gemisch aus 30 ml CH_2Cl_2 und 5,1456 g PBr_3 (9,50 mmol) hinzugesetzt. Das Gefäß, welches das Gemisch enthielt, wurde anschließend mit 10 ml CH_2Cl_2 nachgespült, die ebenfalls in den Rundkolben

gegeben wurden. Die nun dunkelorange Suspension wurde bei Raumtemperatur 35 min lang gerührt. Anschließend wurde der orange Feststoff abfiltriert und in mehreren Schritten mit insgesamt 105 ml CH_2Cl_2 gewaschen. Die Waschlösungen wurden mit dem Filtrat vereint und in einem Scheidetrichter sechsmal mit je 100 ml einer 10%igen NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Anschließend wurde das Filtrat dreimal mit je 100 ml einer gesättigten NaCl -Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde anschließend mit wasserfreiem Na_2SO_4 versetzt und über Nacht vorgetrocknet.

Nach erneutem Abfiltrieren wurde das Filtrat zunächst an einem Rotationsverdampfer eingengt und schließlich am Hochvakuum getrocknet.

Das Produkt wurde als oranges Öl erhalten, bei dem es sich um ein Gemisch aus den einfach oder doppelt bromierten Isomeren von Divinylbenzol sowie von Ethylvinylbenzol handelte. Daher kann keine Ausbeute angegeben werden.

11.6.3. Sulfoalkylierung von „Bio-Beads® S-X12“ mit dem Gemisch, das 1,4-bis(1-bromoethyl)benzol enthält

Ein 250-ml-Dreihalskolben wurde dreimal ausgeheizt und mit N_2 befüllt. Anschließend wurden im Stickstoffgegenstrom 1,59 g „Bio-Beads® S-X12“ (Bio-Rad) eingefüllt. Der verwendete Trichter und die Wandung wurden mit 15,5 ml trockenem CH_2Cl_2 nachgespült. Der trübweißen Suspension wurden nun unter Rühren 3,09 g des orangen Produktgemisches aus Abschnitt 11.6.2 zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 15 min lang gerührt. Anschließend wurde es mit 1,75 g wasserfreiem AlCl_3 (12,9 mmol) versetzt, woraufhin eine dunkelrote Färbung auftrat und Gas freigesetzt wurde.

Anschließend wurde die Mischung 10 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Reaktion durch Zugabe von 75,5 ml THF abgebrochen. Die orangebraune Suspension wurde nun abfiltriert und der Rückstand mit MeOH gewaschen. Die Waschlösung und das Filtrat wurden verworfen.

Um Rückstände von AlCl_3 zu entfernen, wurde der Filtrierrückstand anschließend 45 min lang mit 65 ml eines Gemisches aus THF und bidestilliertem Wasser (1/1,2; v/v) gerührt. Dabei färbte sich der Feststoff gelblich. Nach erneutem Filtrieren wurde der Feststoff 45 min lang mit 63 ml einer 2 mol/l wässrigen HCl gerührt und anschließend wieder abfiltriert. Nun wurde das hydrophobe Produkt mit 60 ml bidestilliertem Wasser versetzt und 45 min lang gerührt. Als letzter Schritt folgte das Rühren mit 60 ml Methanol. Nach wiederum 45 min wurde der gelbe Feststoff abfiltriert und getrocknet.

Eine in der Routineanalytik der Universität Marburg durchgeführte Untersuchung ergab, dass das hergestellte Produkt einen Anteil von 0,2% Brom enthielt, während bei einer unbehandelten Probe von „Bio-Beads® S-X12“ kein Brom nachgewiesen werden konnte. Allerdings liegt das beobachtete Ergebnis noch im Bereich der Messunsicherheit, so dass nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, ob eine Funktionalisierung stattgefunden hat.

11.6.4. Friedel-Crafts-Alkylierung von „Bio-Beads® S-X12“ mit 4-VBC

In einem 100-ml-Stickstoffkolben, der zuvor dreimal ausgeheizt und mit N_2 begast worden war, wurden 2,58 g „Bio-Beads® S-X12“ (Bio-Rad) mit 15 ml trockenem $\text{Cl}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ gespült. Der Trichter und die Wandung wurden im Stickstoffgegenstrom mit 10 ml $\text{Cl}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ nachgespült. Die Suspension wurde 10 min lang unter Kühlung im Eisbad gerührt.

Anschließend wurde ein Gemisch aus 15 ml trockenem $\text{Cl}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ und 4,53 g wasserfreiem AlCl_3 (33,3 mmol) in den Kolben gegeben. Trichter und Wandung wurden mit 15 ml $\text{Cl}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ nachgespült. Das Reaktionsgemisch wurde 16 min lang gerührt.

Anschließend wurde ein Gemisch aus 4,10 g 4-Vinylbenzylchlorid (24,2 mmol) und 10 ml $\text{Cl}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ über einen Zeitraum von 17 min mittels eines Tropftrichter zugetropft. Der Tropftrichter wurde anschließend mit 10 ml $\text{Cl}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ nachgespült. Währenddessen wurde beobachtet, dass die Suspension sich dunkelrot färbte und dabei gelartig wurde und somit nicht mehr vollständig durchmischt werden konnte. Bewegung fand nur im untersten Teil direkt um den Rührfisch herum statt. Trotzdem wurde das Gemisch weitergerührt. Nach 3 min wurde das Eisbad entfernt und das Gemisch für weitere 151 min bei Raumtemperatur gerührt.

Nach dieser Zeit sollte die Reaktion durch Umfüllen in 300 ml Reinstwasser abgebrochen werden, jedoch war das Produkt mittlerweile so fest geworden, dass es nicht von alleine aus dem Kolben heraus kam. Mit einem Spatel wurde die geleeartige Substanz nach und nach aus dem Kolben entfernt und in ein Becherglas mit Reinstwasser überführt. Beim Kontakt mit dem Wasser färbte sich das zuvor dunkelrote Produkt an der Oberfläche grau. Beim Waschen mit einem Gemisch aus EtOH und Reinstwasser (1/1; v/v) konnten ein Schrumpfen sowie eine gelbliche Färbung beobachtet werden. Auch nachdem das Gemisch 262 min lang in dem Gemisch aus Wasser und Ethanol gerührt worden war, waren noch einige dicke Klumpen vorhanden, die im Inneren rot waren. Daher wurde das Produkt filtriert, mit Wasser gewaschen und über Nacht stehen gelassen.

Im Laufe der nächsten Tage wurde das Produkt mehrmals mit Ethanol aufgeschlämmt und lange gerührt, wobei versucht wurde, die Klumpen zu zerkleinern. Dies gelang jedoch auch im Ultraschallbad nicht vollständig. Schließlich wurde das Produkt abfiltriert und bei 333 K getrocknet, wobei dicke gelbe Klumpen erhalten wurden.

Es wird vermutet, dass es zu einer Homopolymerisation von 4-VBC gekommen ist, wodurch die gelartige Substanz, welche die PS/DVB-Partikel eingeschlossen hat, entstanden ist.

11.6.5. Wittig-Reaktion an PEEK-Scheiben

Die Synthese fand unter Stickstoff-Atmosphäre statt. Zwei Stickstoffkolben (25 ml und 50 ml) wurden daher je dreimal am Vakuum ausgeheizt und mit N_2 geflutet.

In den 25-ml-Kolben wurden im Stickstoff-Gegenstrom über einen Feststofftrichter 0,85 g NaH (60%ig mit Öl verrieben; 21,3 mmol) überführt und die Wandung mit 10 ml getrocknetem DMSO nachgespült. Der Kolben wurde mit einem Dimroth-Kühler und einem Stutzblubberer verschlossen. Das Gemisch wurde für 45 min durch ein Ölbad auf 348-353 K erhitzt, wobei Wasserstoff freigesetzt wurde.

Währenddessen wurden in dem 50-ml-Kolben zwei PEEK-Scheiben (0,0510 g/0,94 mm² und 0,0920 g/1,56 mm²) in 10 ml getrocknetem DMSO vorgelegt und mit 7,18 g MePPh_3Br (20,1 mmol) versetzt. Der Kolben wurde dabei auf 313 K temperiert.

Die Hydrid-Lösung wurde schließlich mittels einer Spritze in den 50-ml-Kolben überführt und das Reaktionsgemisch anschließend für 24 h auf 333 K erhitzt. Die Suspension färbte sich dabei orange, während an den PEEK-Scheiben keine farbliche Veränderung auftrat.

Nach Beenden der Reaktion wurden die PEEK-Scheiben abfiltriert und viermal mit je 10 ml DMSO gewaschen. Dies wurde anschließend mit Methanol und *n*-Hexan wiederholt.

Nachdem die PEEK-Scheiben getrocknet worden waren, konnte keine sichtbare Veränderung der Oberfläche festgestellt werden. Auch die aufgenommenen Infrarot-Spektren unterschieden sich nicht von denen einer unbehandelten Probe.

11.6.6. *Friedel-Crafts-Alkylierung von PEEK-Säulenkörpern*

Zwei PEEK-Säulenkörper mit 4 mm Innendurchmesser und 100 mm Trennstreckenlänge, die jeweils eine Gesamtoberfläche von ca. 6005 mm² besaßen, wurden in ein ausgeheiztes Schlenkrohr passender Länge eingebracht (ca. 75 x 300 mm). Zum Durchmischen wurde ein gewölbter Magnetührstab verwendet, damit die PEEK-Säulenkörper nicht auf dem Boden aufsaßen.

In das Gefäß wurden nun mittels eines Messzylinders 310 ml 1,2-Dichlorpropan gefüllt, die aus einer frisch geöffneten Flasche entnommenen worden waren. Die beiden PEEK-Körper standen bis zum oberen Gewinde in Flüssigkeit, wie es in Abbildung 11-37 schematisch dargestellt ist.

Anschließend wurde ein Eisbad untergestellt und 15 min lang N₂ über die Flüssigkeit geleitet. Dann wurde im Stickstoffgegenstrom über einen Feststofftrichter 11,28 g wasserfreies AlCl₃ (82,9 mmol) zugegeben und mit 15 ml 1,2-Dichlorpropan nachgespült.

Die gelbe Suspension wurde für 10 min unter Eiskühlung und Stickstoffatmosphäre gerührt. Nach dieser Temperierungsphase wurde über einen Tropftrichter innerhalb von 17 min ein Gemisch aus 13 ml 4-Vinylbenzylchlorid (83 mmol) und 20 ml 1,2-Dichlorpropan zugetropft, wobei sich die Suspension sofort dunkelrot färbte. Die Säulenkörper schauten nun nur noch mit den Spitzen aus der Flüssigkeit heraus.

Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 15 min unter Eiskühlung gerührt.

Anschließend wurde das Eisbad entfernt und das Gemisch für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei wurde beobachtet, dass der Rühr-Wal aufgrund der steigenden Viskosität nicht mehr das komplette Volumen in Bewegung zu setzen vermochte. Zwar bewegte er sich noch, aber es konnte keine Strudelbildung beobachtet werden, sondern nur ein Durchmischen im unteren Teil des Schlenkrohres.

Nach Ablauf der Reaktionszeit war ein dunkelroter, geleeartiger Klumpen entstanden, der die PEEK-Körper umhüllte. Mit einem Spatel und mit viel Wasser wurde alles aus dem Gefäß gespült. Die Säulenkörper waren sowohl außen als auch innen mit der gelartigen Substanz bedeckt und wurden durch Reiben und Nachspülen mit Wasser von der Gelschicht befreit.

Es wurde beobachtet, dass sich die äußere PEEK-Oberfläche teilweise dunkelrot verfärbt hatte. Im Verlauf des Waschens verblasste die Farbe zu einem Orange-Ton (siehe Abb. 9-55 und 9-56). Die Oberflächenbeschaffenheit an diesen Stellen war deutlich rauer als am Rest. Das Innere der Säulenkörper dagegen wirkte gegenüber unbehandelten Säulenkörpern optisch unverändert.

Es wird vermutet, dass das 4-Vinylbenzylchlorid homopolymerisierte, was zu der geleeartigen Konsistenz des gesamten Systems geführt hat. Dadurch konnte das Reaktionsgemisch nicht mehr vollständig homogenisiert werden, was dazu führte, dass die Säulenkörper ungleichmäßig und offenbar nur von außen funktionalisiert wurden.

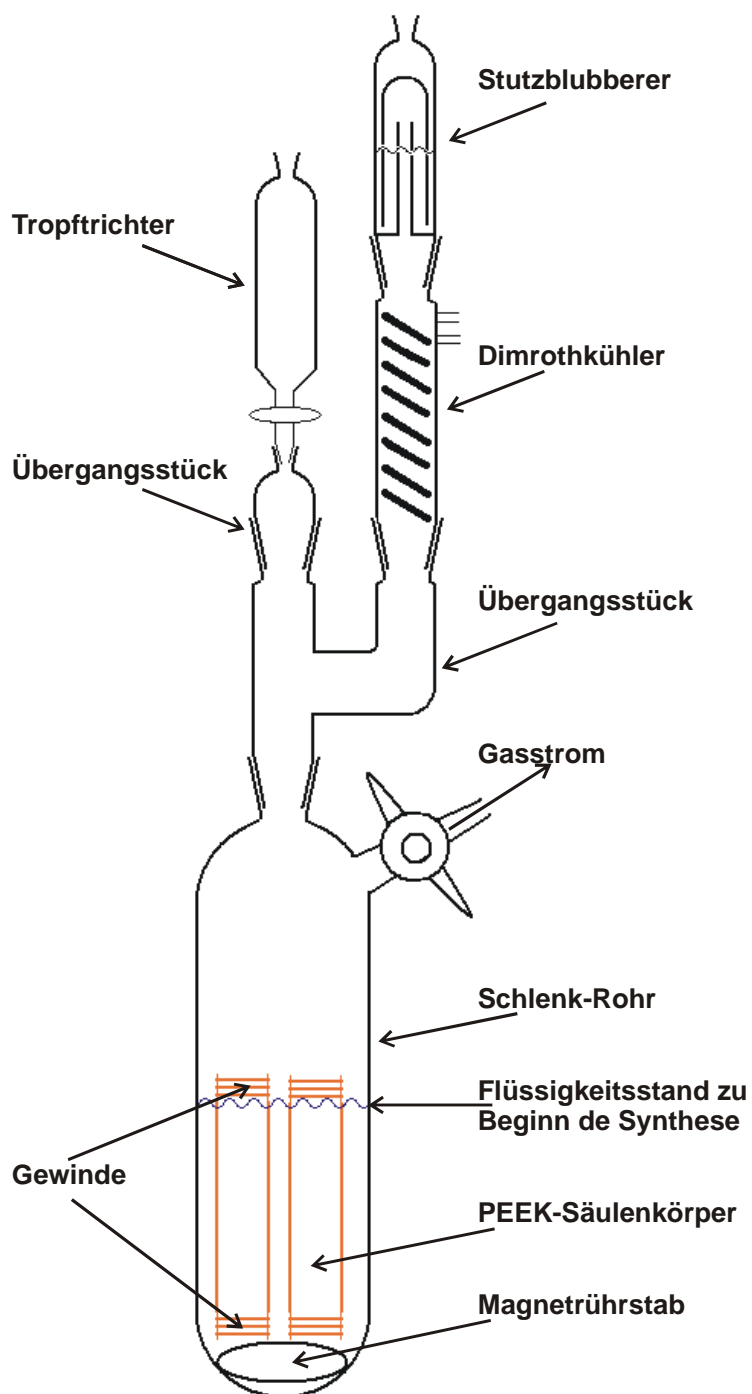


Abbildung 11-37: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der *Friedel-Crafts*-Alkylierung von PEEK-Säulenkörpern.

12. Literaturverzeichnis

- [1] L. S. Ettre, K. I. Sakodyskii, *Chromatographia*, 35, **1993**, 223-231.
- [2] V. R. Meyer: *Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie*; **2004**, Wiley-VCH.
- [3] K. Köhler: *Herstellung, Modifizierung und Charakterisierung neuer Packungsmaterialien für die Anionenchromatographie*; Universität Hannover, *Dissertation*, **1998**.
- [4] R. Füllner: *Ausschluß- und ionenchromatographische Untersuchungen zur Porenstruktur von PS/DVB-Copolymeren als Trägermaterial für die Ionenchromatographie*; Universität Hannover, *Dissertation*, **2001**.
- [5] S. Schütze: *Stationäre Phasen für die Anionenchromatographie - Neue Strategien zur Synthese und Modifizierung makroporöser Methacrylat-Copolymere*; Philipps-Universität Marburg, *Dissertation*, **2004**.
- [6] M. Raskop: *Neue stationäre Phasen zum Einsatz in der Ionenchromatographie*; Philipps-Universität Marburg, *Dissertation*, **2005**.
- [7] E. Unsal, B. Elmas, S. T. Çamlı, M. Tuncel, S. Şenel, A. Tuncel, *J. Appl. Polym. Sci.*, 95, **2005**, 1430-1438.
- [8] A. Grimm: *Entwicklung stationärer Phasen für die Ionenchromatographie zur Trennung von Kohlenhydraten*; Philipps-Universität Marburg, *Dissertation*, **2006**.
- [9] A. K. Rieß: *Entwicklung stationärer Phasen für die Kationenchromatographie zur Analyse mono- und divalenter Kationen*; Philipps-Universität Marburg, *Dissertation*, **2009**.
- [10] L. Sonnenschein: *Synthese und Charakterisierung neuer zwitterionischer stationärer Phasen für die Zwitterionenchromatographie und die ZIC-HILIC*; Philipps-Universität Marburg, *Dissertation*, **2010**.
- [11] V. Theis: *Herstellung und Charakterisierung pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher für die Ionenaustauschchromatographie*; Philipps-Universität Marburg, *Dissertation*, **2011**.
- [12] P. Gödecke: *Synthese neuer stationärer Phasen für die ionenchromatographische Trennung von Zuckern*; Philipps-Universität Marburg, *Dissertation*, noch nicht veröffentlichte Ergebnisse.
- [13] K. U. A. Schabram: *Vergleich verschiedener Herstellungsverfahren für sulfonierte Kationenaustauscher*; Philipps-Universität Marburg, *Diplomarbeit*, **2007**.
- [14] <http://www.chromatographyonline.com/lcgc/data/articlestandard/lcgceurope/232003/59043/article.pdf>
Abrufdatum: 05.03.**2012**.
- [15] C. Eith, M. Kolb, A. Seubert, K. H. Viehweger (Hrsg.): *Praktikum der Ionenchromatographie - Eine Einführung*; **2000**, Metrohm Monographie.
- [16] A. Jardy, R. Rosset, *J. Chromatogr.*, 83, **1973**, 195-204.
- [17] J. R. Mazzeo, U. D. Neue, M. Kele, R. S. Plumb, *Anal. Chem.*, Dec., **2005**, 460A-467A.

- [18] S. Hampel, D. Sollmann: *Lösemittel sparen in der HPLC*; Kurs-Nr.: 120197, ChemgaPrint.
- [19] J. Weiß: *Ionenchromatographie*; **2001**, Wiley-VCH.
- [20] D. Guillarme, J. Ruta, S. Rudaz, J.-L. Veuthey, *Anal. Bioanal. Chem.*, **397**, **2010**, 1069-1082.
- [21] F. Svec, C. G. Huber, *Am. Chem. Soc., Apr.*, **2006**, 2100-2107.
- [22] Q. C. Wang, F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Anal. Chem.*, **65**, **1993**, 2243-2248.
- [23] A. de Villiers, H. Lauer, R. Szucs, S. Goodall, P. Sandra, *J. Chromatogr. A*, **1113**, **2006**, 84-91.
- [24] G. Mayr, T. Welsch, *J. Chromatogr. A*, **845**, **1999**, 155-163.
- [25] D. Schaller, E. F. Hilder, P. R. Haddad, *J. Sep. Sci.*, **29**, **2006**, 1705-1719.
- [26] F. C. Leinweber, U. Tallarek, *J. Chromatogr. A*, **1006**, **2003**, 207-228.
- [27] A. Daneyko, A. Hölzel, S. Khirevich, U. Tallarek, *Anal. Chem.*, **83**, **2011**, 3903-3910.
- [28] A. Premstaller, H. Oberacher, C. G. Huber, *Anal. Chem.*, **72**, **2000**, 4386-4393.
- [29] C. Huber, H. Oberacher, A. Premstaller, *CA 2397743 A1*, **2001**.
- [30] I. Gusev, X. Huang, C. Horváth, *J. Chromatogr. A*, **855**, **1999**, 273-290.
- [31] K. Camman: *Instrumentelle Analytische Chemie*; **2001**, Spektrum Verlag.
- [32] http://nobelprize.org/nobel_Prizes/chemistry/laureates/1952/
Abrufdatum: 04.01.**2011**.
- [33] A. J. P. Martin, R. L. M. Synge, *Biochem. J.*, **35**, **1941**, 1358-1368.
- [34] J. P. Foley, J. G. Dorsey, *Anal. Chem.*, **55**, **1983**, 730-737.
- [35] Handbuch zur Software „ChemStation“ von Agilent Technologies.
- [36] W. A. Peters, *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, **1922**, 476-479.
- [37] J. J. van Deemter, F. J. Zuiderweg, A. Klinkenberg, *Chem. Eng. Sci.*, **5**, **1956**, 271-289.
- [38] S. Khirevich, A. Hölzel, A. Seidel-Morgenstern, U. Tallarek, *Anal. Chem.*, **81**, **2009**, 7057-7066.
- [39] L. R. Snyder, J. J. Kirkland, J. W. Dolan: *Introduction to modern liquid chromatography*; **2010**, John Wiley & Sons, Inc..
- [40] http://ull.chemistry.uakron.edu/chemsep/4-Chrom_Theory.pdf
Abrufdatum: 13.08.**2011**.
- [41] J. C. Giddings, *Nature*, **184**, **1959**, 357-358.
- [42] G. Guiochon, *J. Chromatogr. A*, **1126**, **2006**, 6-49.
- [43] J. Cazes (Editor): *Encyclopedia of Chromatography*; **2010**, Taylor and Francis Group.
- [44] U. Tallarek, E. Bayer, G. Guiochon, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, **1998**, 1494-1505.
- [45] J. H. Knox, *J. Chromatogr. A*, **831**, **1999**, 3-15.
- [46] C. A. Lucy, *J. Chromatogr. A*, **1000**, **2003**, 711-724.

- [47] S. Ehlert, U. Tallarek, *Anal. Bioanal. Chem.*, **388**, **2007**, 517-520.
- [48] A. Vailaya, C. Horváth, *J. Chromatogr. A*, **829**, **1998**, 1-27.
- [49] S. Pelletier, C. A. Lucy, *J. Chromatogr. A*, **1125**, **2006**, 189-194.
- [50] http://www.lgl.bayern.de/produkte/bedarfsgegenstaende/bg_koerperkontakt/ue_2004_lederbekleidung.htm
Abrufdatum: 03.05.**2012**.
- [51] Stellungnahme Nr. 017/2007 des Bundesinstitutes für Risikobewertung vom 15.09.**2006**.
- [52] Stellungnahme des Bundesinstitutes für Risikobewertung vom 29.03.**2004**.
- [53] Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung -TrinkwV **2001**).
- [54] H. Small, T. S. Stevens, W. C. Bauman, *Anal. Chem.*, **47**, **1975**, 1801-1809.
- [55] C. Viklund, A. Nordström, K. Irgum, F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, **34**, **2001**, 4361-4369.
- [56] P. R. Haddad, *Anal. Bioanal. Chem.*, **379**, **2004**, 341-343.
- [57] <http://www.chromatographyonline.com/lcgc/data/articlestandard/lcgc europe/232003/59044/article.pdf>
Abrufdatum: 02.05.**2010**.
- [58] P. Hatsis, C. A. Lucy, *Anal. Chem.*, **75**, **2003**, 995-1001.
- [59] M. Swartz, *LCGC North America*, **28**, **2010**, 530-538.
- [60] C. Seidel: *Neue Strategien zur Untersuchung und Interpretation des Retentionsverhaltens von Metall-Kationen an makroporösen Kationenaustauschern*; Universität Hannover, *Dissertation*, **1996**.
- [61] R. Ohlhof: *Neue Synthesewege für Kationenaustauscher zur simultanen Analyse mono- und divalenter Kationen in der Ionenchromatographie*; Universität Hannover, *Dissertation*, **2002**.
- [62] A. Pingoud, C. Urbanke: *Arbeitsmethoden der Biochemie*; **1997**, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG.
- [63] A. A. Gorbunov, L. Y. Solovyova, V. A. Pasechnik, *J. Chromatogr.*, **448**, (**1988**), 307-332.
- [64] H. G. Barth, B. E. Boyes, C. Jackson, *Anal. Chem.*, **1998**, **70**, 251R-278R.
- [65] C. Dauwe, P. Kilz, *Chemie in Labor und Biotechnik*, **52. Jahrgang, Heft 2**, **2001**, 60-62.
- [66] P. W. Atkins: *Physikalische Chemie*; **2001**, Wiley-VCH.
- [67] http://www.iac.tuwien.ac.at/erosen/lva/164056/06_IC_GPC_SFC_SFE.pdf
Abrufdatum: 13.07.**2012**.
- [68] R. J. Williams, *Anal. Chem.*, **1983**, **55**, 851-854.
- [69] P. Zuman, W. Szafranski, *Anal. Chem.*, **48**, **1976**, 2162-2163.
- [70] F. Lottes, W. Arlt, M. Minceva, E. H. Stenby, *J. Chromatogr. A*, **1216**, **2009**, 5687-5695.
- [71] J. P. C. Vissers, H. A. Claessens, J. Laven, C. A. Cramers, *Anal. Chem.*, **67**, **1995**, 2103-2109.

- [72] É. Tyrrell, E. F. Hilder, R. A. Shalliker, G. W. Dicinoski, R. A. Shellie, M. C. Breadmore, C. A. Pohl, P. R. Haddad, *J. Chromatogr. A*, 1208, **2008**, 95-100.
- [73] V. Wong, R. A. Shalliker, G. Guiochon, *Anal. Chem.*, 76, **2004**, 2601-2608.
- [74] R. A. Shalliker, B. S. Broyles, G. Guiochon, *J. Chromatogr. A*, 888, **2000**, 1-12.
- [75] G. Guiochon, E. Drumm, D. Cherrak, *J. Chromatogr. A*, 835, **1999**, 41-58.
- [76] H. M. Jaeger, S. R. Nagel, R. P. Behringer, *Rev. Mod. Phys.*, 68, **1996**, 1259-1273.
- [77] J.J. Kirkland, J.J. DeStefano, *J. Chromatogr. A*, 1126, **2006**, 50-57.
- [78] S. Bruns, J. P. Grinias, L. E. Blue, J. W. Jorgenson, U. Tallarek, *Anal. Chem.*, 84, **2012**, 4496-4503.
- [79] N. Li, C. Cabrera, J. Chen, M. Wu, C. Bai, Z. Cui, W. Fei, *Chin.-Am. Chem. Soc. Comm.*, 2, **2008**, 1-56.
- [80] J. Weiss, D. Jensen, *Anal. Bioanal. Chem.*, 375, **2003**, 81-98.
- [81] F. Helfferich: *Ion exchange*; **1995**, Dover Publications.
- [82] F. Svec, T. B. Tennikova, Z. Deyl: *monolithic materials – preparation, properties and applications*; **2003**, Elsevier.
- [83] M. Al-Bokari, D. Cherrak, G. Guiochon, *J. Chromatogr. A*, 975, **2002**, 275-284.
- [84] K. Hormann, T. Müllner, S. Bruns, A. Hölzel, U. Tallarek, *J. Chromatogr. A*, 1222, **2012**, 46-58.
- [85] K. M. Glenn, C. A. Lucy, P. R. Haddad, *J. Chromatogr. A*, 1155, **2007**, 8-14.
- [86] N. Tanaka, H. Nagayama, H. Kobayashi, T. Ikegami, K. Hosoya, N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, K. Cabrera, D. Lubda, *J. High. Resol. Chromatogr.*, 23, **2000**, 111-116.
- [87] H. Oberacher, C. G. Huber, *Trends Anal. Chem.*, 21, **2002**, 166-174.
- [88] C. Gu, L. Lin, X. Chen, J. Jia, J. Ren, N. Fang, *J. Sep. Sci.*, 30, **2007**, 1005-1012.
- [89] J. Zhang, S.-L. Wu, J. Kim, B. L. Karger, *J. Chromatogr. A*, 1154, **2007**, 295-307.
- [90] A. Wahl, I. Schnell, U. Pyell, *J. Chromatogr. A*, **1044**, 2004, 211-222.
- [91] C. Ericson, J.-L. Liao, K. Nakazato, S. Hjertén, *J. Chromatogr. A*, 767, **1997**, 33-41.
- [92] A. Palm, M. V. Novotny, *Anal. Chem.*, 69, **1997**, 4499-4507.
- [93] G. Guiochon, *J. Chromatogr. A*, 1168, **2007**, 101-168.
- [94] S. Droste: *Einsatz partikulärer und monolithischer Kapillaren in der Kapillarelektrochromatographie*; Bergische Universität Wuppertal, *Dissertation*, **2005**.
- [95] K. Srinivasan, P. Zakaria, N. Avdalovic, C. A. Pohl, P. R. Haddad, *WO 2005/077534 A1*, **2005**.
- [96] K. Cabrera, A. Kraus, W. Neuroth, D. Lubda, *WO 01/77660 A2*, **2001**.
- [97] G. Bonn, S. C. Ligon, *EP 2335820 A1*, **2011**.
- [98] S. Xie, *US 7,473,367 B2*, **2009**.
- [99] S. Hjertén, *WO 90/07965*, **1990**.

- [100] N. L. Franchina, T. J. McCarthy, *Macromolecules*, **24**, **1991**, 3045-3049.
- [101] G. Desmet, *WO 2006/098301 A1*, **2006**.
- [102] N. Marti, F. Quattrini, A. Butté, M. Morbidelli, *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, **2005**, 221-229.
- [103] R. Bakry, W. M. Stöggli, E. O. Hochleitner, G. Stecher, C. W. Huck, G.K. Bonn, *J. Chromatogr. A*, **1132**, **2006**, 183-189.
- [104] C. W. Huck, R. Bakry, G. K. Bonn, *Chem. Ing. Tech.*, **78**, **2006**, 633- 638.
- [105] J. H. Knox, I. H. Grant, *Chromatographia*, **24**, **1987**, 135-143.
- [106] M. Rogeberg, S. R. Wilson, T. Greibrokk, E. Lundanes, *J. Chromatogr. A*, **1217**, **2010**, 2782-2786.
- [107] M. R. Buchmeiser, *J. Chromatogr. A*, **918**, **2001**, 233-266.
- [108] C. Sarzanini, E. Mentasti, *J. Chromatogr. A*, **789**, **1997**, 301-321.
- [109] J. Nawrocki, *J. Chromatogr. A*, **779**, **1997**, 29-71.
- [110] F. Nevejans, M. Verzele, *J. Chromatogr.*, **406**, **1987**, 325-342.
- [111] H. W. Stuurman, J. Köhler, S.-O. Jansson, A. Litzén, *Chromatographia*, **23**, **1987**, 341-349.
- [112] P. Kolla, J. Köhler, G. Schomburg, *Chromatographia*, **23**, **1987**, 465-472.
- [113] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure & Appl. Chem.*, **66**, **1994**, 1739-1758.
- [114] C. M. Cheng, J. W. Vanderhoff, M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci.: Part A Polym. Chem.*, **30**, **1992**, 245-256.
- [115] J. Seidl, J. Malinsky, K. Dusek, W. Heintz, *J. Adv. Polym. Sci.*, **5**, **1967**, 113-213.
- [116] W. L. Sederel, G. J. De Jong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, **1973**, 2835-2846.
- [117] J. Porath, J. Carlsson, I. Olsson, G. Belfrage, *Nature*, **258**, **1975**, 598-599.
- [118] C. W. Huck, G. K. Bonn, *Chem. Eng. Technol.*, **28**, **2005**, 1457-1472.
- [119] P. Hajós, J. Inczédy, *J. Chromatogr.*, **201**, **1980**, 253-257.
- [120] A. Klingenberg, A. Seubert, *J. Chromatogr. A*, **946**, **2002**, 91-97.
- [121] T. Gründling: *Mechanistische Untersuchungen zur Funktionalisierung von stationären Phasen auf Basis von EVB/DVB durch Grafting funktioneller Monomere*; Philipps-Universität Marburg, *Diplomarbeit*, **2006**.
- [122] M. Gelbrich: *Untersuchungen zur Synthese neuartiger Cellulosematerialien durch topochemische Polymerreaktionen an mikrokristallinen Cellulosen*; Technischen Universität Darmstadt, *Dissertation*, **1999**.
- [123] V. Theis: *Synthese und Charakterisierung von chiralen stationären Phasen für die Ionenaustauschchromatographie*; Philipps-Universität Marburg, *Diplomarbeit*, **2006**.
- [124] B. Tieke: *Makromolekulare Chemie*; **2005**, Wiley-VCH.

- [125] S. F. Sun: *Physical Chemistry of Macromolecules: Basic Principles and Issues*; **2004**, John Wiley & Sons, Inc..
- [126] G. Odian: *Principles Of Polymerization*; **2004**, John Wiley & Sons, Inc..
- [127] A. M. Lovelace, J. W. Vanderhoff, F. J. Micale, M. S. El-Aasser, D. M. Kornfeld, *US 4,247,434*, **1981**.
- [128] J. Ugelstad, K. H. Kaggerud, F. K. Hansen, A. Berge, *Makromol. Chem.*, **180**, **1979**, 737-744.
- [129] F. Jahanzad, S. Sajjadi, B. W. Brooks, *Chem. Eng. Sci.*, **60**, **2005**, 5574-5589.
- [130] H. Hopff, H. Lüssi, P. Gerspacher, *Makromol. Chem.*, **78**, **1964**, 24-36.
- [131] <http://www.lsp.uni-erlangen.de/deutsch/vorlesungen/zahradnik/pdf/Herstellung01Neu.pdf>
Abrufdatum: 19.01.**2012**.
- [132] W. Kressig, schriftliche Mitteilung.
- [133] J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, R. H. Ottewill, *Colloid Polym. Sci.*, **252**, **1974**, 464-471.
- [134] H. Engelhardt, T. Schnitt, K. Shoiket, *US 5,888,366*, **1999**.
- [135] <http://www-analytik.chemie.uni-regensburg.de/kohler/hahe-doc/gf2/07grf-c.pdf>
Abrufdatum: 01.10.**2010**.
- [136] X. Huang, S. Zhang, G. A. Schultz, J. Henion, *Anal. Chem.*, **74**, **2002**, 2336-2344.
- [137] H. Giesche, *Part. Part. Syst. Charact.*, **23**, **2006**, 1-11.
- [138] I. Halász, K. Martin, *Angew. Chem.*, **90**, **1978**, 954-961.
- [139] I. Halász, P. Vogel, *Angew. Chem.*, **92**, **1980**, 25-29.
- [140] E. F. Casassa, Y. Tagami, *Macromolecules*, **2**, **1969**, 14-26.
- [141] S. van der Kruijs, mündliche Mitteilung.
- [142] M. Mock, schriftliche Mitteilung.
- [143] J. Windhaus, E. Schütz, A. Seubert: *Einfluss des Trägermaterial-Durchmessers auf die Leistungsfähigkeit von Latex-Austauschern*;
Poster auf der Conference über Ionenanalyse, **2011**.
- [144] J. M. J. Fréchet, F. Svec, *US 5,453,185*, **1995**.
- [145] A. M. Sanseverino, M. C. S. de Mattos, *J. Braz. Chem. Soc.*, **12**, **2001**, 685-687.
- [146] A. Rieß, mündliche Mitteilung.
- [147] M. Wahab, C. Pohl, C. Lucy, *J. Chromatogr. A*, **1270**, **2012**, 139-146.

Erklärung

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als an der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Ich versichere, dass ich meine vorgelegte Dissertation

„Vergleich der Eigenschaften von PS/DVB-basierten Copolymeren unterschiedlicher Morphologie im Hinblick auf ihre Einsatzfähigkeit als stationäre Phasen in der Ionenaustauschchromatographie“

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet sowie die Dissertation in der vorliegenden oder in einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Ort, Datum

Katrin Gröticke